

Untersuchungen zur Sorption von Innenraum- Luftschadstoffen durch Wolle

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Stefan Thomé

aus Mönchengladbach

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Hartwig Höcker
Universitätsprofessor Dr. Franz-Josef Wortmann

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 2006

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Für Birgit

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Sorption ausgewählter Innenraum-Luftschadstoffe durch Wolle. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf Formaldehyd, dem wichtigsten und am häufigsten in Innenräumen vorkommenden Aldehyd.

- Unter statischen Messbedingungen nimmt Wolle große Mengen Formaldehyd aus der Gasphase auf. Für eine rel. Feuchte von 56% bei 22°C wurde eine Sorptionsisotherme aufgenommen und als Freundlich-Isotherme charakterisiert. Die Sorptionsenthalpie nimmt in diesen Systemen mit der Belegung logarithmisch ab, und es lässt sich für die Sorption von Formaldehyd durch Wolle eine Mischung aus Chemisorption und Physisorption postulieren.
- Die Wolle besitzt ein ausgeprägtes Rückhaltevermögen. Mit Desorptionsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Abgabe verlangsamt stattfindet und dass mit steigender Aufenthaltsdauer in der Faser die Abgabemenge an Formaldehyd reduziert wird.
- Der Anteil des hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds ist ebenfalls von der Aufenthaltsdauer in der Wolle abhängig. Wird die Wolle nach der Exposition 8 Monate lang emissionsdicht verpackt, so reduziert sich der nach Japan Law-112 hydrolytisch abspaltbare Formaldehyd auf ca. ein Viertel des Anfangswertes.
- Für die kinetischen Untersuchungen wurden Formaldehydmengen von 3 bis 30 μmol pro Gramm Wolle eingesetzt. Die Sorption erfolgt nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und zeigt ausgeprägte Abhängigkeit von der rel. Feuchte und dem pH-Wert der Wolle.
- Mit steigender rel. Feuchte und fallendem pH-Wert der Wolle steigt die Sorptionsgeschwindigkeit an. Die Aufnahmemenge nach langen Expositionszeiten wird im untersuchten Konzentrationsbereich weder durch die rel. Feuchte noch durch einen niedrigen pH-Wert wesentlich beeinflusst. Es handelt sich um kinetische Effekte, die im Falle der rel. Feuchte zwischen 30 und 90% zu einem Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 6,6 führt.
- Unterschiedliche Formen der Wollverarbeitung als Nadelvlies, Gewebe oder Filz sowie die Färbung eines Wollfilzes mit Säure- oder Reaktivfarbstoff hatte unter den gewählten Sorptionsbedingungen keinen wesentlichen Einfluss auf die Sorptionskinetik.

- Durch die elektrophoretische Fraktionierung extrahierter Wollproteine konnte gezeigt werden, dass die rel. Feuchte auf die Bildung von Methylenvernetzungen nur einen geringen Einfluss hat, während eine Temperaturerhöhung auf 50°C bereits nach kurzer Zeit zu einer starken Vernetzung führt.
- Bei 22°C bedarf es einer langen Reaktionszeit mit dem Wollprotein, um eine deutliche Zunahme der Vernetzung zu beobachten. Beschleunigend wirkt sich hier ein saurer pH-Wert der Wolle aus.
- Die Vernetzung der Wollproteine beginnt in den Intermediärfilamenten (IF) und greift bei Erhöhung der Expositionstemperatur oder Konzentration auf die anderen morphologischen Komponenten des Cortex über.
- Auch die nicht-keratinischen Bereiche der Wollfaser werden durch Formaldehyd vernetzt, wie sich über die Abnahme der enzymatischen Abbaubarkeit der Faserproteine mit dem Enzymgemisch Pronase nachweisen lässt.
- Lysin, Tyrosin und Tryptophan wurden durch indirekte Analyse als wesentliche Bindungspartner des Formaldehyds nach Exposition der Wolle im Gasraum identifiziert.
- In sauer eingestellten Wollproben nimmt der Lysingehalt langsamer ab als in der neutralen Vergleichsprobe. Die zunehmende Protonierung des Aminstickstoffs am Lysin bei fallendem pH-Wert macht sich hier reaktionsverlangsamend bemerkbar.
- Für die Aminosäure Tryptophan wird eine beschleunigte Abnahme festgestellt. Zudem bindet sich Formaldehyd bei niedrigen Konzentrationen verstärkt an Tryptophan. Dies zeigt die besondere Reaktionsfähigkeit des Tryptophans auch unter raumklimatischen Bedingungen gegenüber Aldehyden, wie sie aus der Literatur für die Reaktion in Lösung bei hohen Temperaturen bekannt ist.
- Die Sorption und die Bindung an das Wollprotein erfolgt mit steigender Kettenlänge der aliphatischen Aldehyde erwartungsgemäß verlangsamt. Bis zu einer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen konnte bei Inkubation mit hohen Konzentrationen und langen Expositionszeiten eine chemische Reaktion mit dem Wollprotein nachgewiesen werden.
- Der bifunktionelle Glutaraldehyd und die ungesättigten Aldehyde Acrolein, Crotonaldehyd und Furfural werden ebenfalls von der Wolle sorbiert und reagieren mit dem Wollprotein zu stabilen Derivaten.
- Die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Toluol, als Beispiel für einen nicht-proteinreaktiven Raumluftschadstoff, liegt um den Faktor 100 höher als bei einer einfachen Oberflächenbelegung zu erwarten wäre.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Arg	Arginin
ASA	Aminosäureanalyse
Asp	Asparagin
BET	Brunauer, Emmett, Teller
BfR	Bundesinstitut für Risikobewertung
BGA	Bundesgesundheitsamt
BTX-Arene	Benzol, Toluol, Xylol-Arene
(Cys) ₂	Cystin
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
E1	Emissionsklasse 1
FA	Formaldehyd
Fa.	Firma
FDNB	1-Fluor-2,4-dinitrobenzol
Gl.	Gleichung
Glu	Glutamin
HBL	Harnstoffbisulfitlöslichkeit
His	Histidin
HPLC	High Performance/Pressure Liquid Chromatography
IARC	International Agency for Research on Cancer
IF	Intermediärfilament
IWTO	International Wool Textil Organisation
KAPs	keratinassoziierte Proteine
KIF	Keratinintermediärfilament
LW	Luftwechselrate
Lys	Lysin
MAK	Maximale Arbeitsplatz Konzentration
MIK	Maximale Innenraum Konzentration
NDIR	Nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonanc
o, m, p-Xylol	ortho, metha, para Xylol
PCP	Pentachlorphenol

ppb	parts per billion
ppm	parts per million
rel. Feuchte	relative Feuchte
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SBR	Styrol-Butadien-Rubber
SBS	Sick Building Syndrome
SDS-PAGE	Sodiumdodecylsulfate Polyacrylamide Gelelectrophoresis
SVOC	Semi Volatile Organic Compound
Tab.	Tabelle
TEMED	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TFI	Teppich-Forschungsinstitut
T _g	Glastemperatur
Trp	Tryptophan
Tris	Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan
Tyr	Tyrosin
UV	Ultraviolett
VOC	Volatile Organic Compound
WHO	World Health Organisation
ZMK	Zellmembrankomplex

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	I
Abkürzungsverzeichnis	III
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 Luftverunreinigung des Innenraums	2
1.2 Quellen der Raumluftbelastung.....	3
1.2.1 Formaldehyd im Innenraum	6
1.3 Praxisversuche zur Innenraumluftsanierung mit Wolle.....	7
2 Theoretische Grundlagen	9
2.1 Raumklima und deren Simulation in Prüfkammern.....	9
2.1.1 Dynamische Prüfkammeruntersuchungen.....	11
2.1.2 Statische Prüfkammeruntersuchungen	12
2.2 Gleichgewicht und Kinetik der Sorption von Gasen an Feststoffen	13
2.2.1 Physisorption und Chemisorption	13
2.2.2 Ad- und Absorptionvorgänge an Feststoffen	14
2.2.2.1 Adsorptionsgleichungen.....	15
2.2.2.2 Wasseraufnahme von Wolle.....	17
2.2.3 Sorptionskinetik	19
2.3 Wolle als Sorbens für Raumluftschadstoffe.....	21
2.3.1 Morphologie der Keratinfaser Wolle	21
2.3.2 Chemischer Aufbau der Wolle.....	25
2.3.3 Reaktionsfähigkeit der Aldehyde gegenüber Polypeptiden und Proteinen	28
2.4 Analytik der Wollproteine im Hinblick auf kovalente Bindungen mit Formaldehyd	30
2.4.1 Löslichkeitstests	30
2.4.1.1 Harnstoffbisulfitlöslichkeit.....	30
2.4.1.2 SDS-Polyacrylamid-Elektrophorese	31
2.4.1.3 Pronaselöslichkeit der Wollproteine	32
2.4.2 Indirekte Bestimmung der mit Formaldehyd reagierenden Aminosäureresten in der Wolle.....	32
2.4.2.1 Lysin.....	32
2.4.2.2 Tyrosin	33
2.4.2.3 Tryptophan	34
3 Problemstellung	36
4 Ergebnisse und Diskussion	37

4.1	Auswahl der eingesetzten Wollmaterialien und der zu prüfenden Luftschadstoffe	37
4.2	Messkammer und Versuchsbedingungen für die statische Exposition von Wolle mit Luftschadstoffen	37
4.2.1	Prüfung von Wandeffekten	40
4.2.2	Polymerisationseffekte	40
4.3	Vergleich der Sorption von Formaldehyd an Polyester und Wolle	41
4.4	Bestimmung der Sorptionsisotherme von Formaldehyd an Wolle	42
4.4.1	Beschreibung der Sorptionsisotherme.....	43
4.4.2	Desorptionsverhalten von formaldehydkontaminierter Wolle.....	45
4.4.3	Sorptionsverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen.....	47
4.5	Sorptionskinetik – Mathematische Beschreibung der Kinetik.....	48
4.5.1	Einfluss der rel. Feuchte auf die Sorptionskinetik	50
4.5.1.1	Langzeitkinetik für 30 und 56% rel. Feuchte	51
4.5.2	Variation der Expositionsmenge	54
4.5.3	Sorptionsbeschleunigung durch Variation des pH-Wertes der Wolle	56
4.5.4	Einfluss der Wollverarbeitung auf das Sorptionsverhalten.....	58
4.6	Differenzierung des sorbierten Formaldehyds nach der Bindungsstabilität und des Bindungspartners in der Wolle	61
4.6.1	Desorption in Abhängigkeit von der Expositionsdauer	61
4.6.2	Bestimmung von freiem und hydrolytisch abspaltbarem Formaldehyd	62
4.6.3	Nachweis der durch Formaldehyd vernetzten Proteine in den verschiedenen morphologischen Komponenten	64
4.6.3.1	Elektrophoretische Analyse der Wollproteine	65
4.6.3.2	Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL).....	66
4.6.3.3	Pronaselöslichkeit.....	67
4.6.4	Nachweis der durch Formaldehyd derivatisierten Aminosäuren der Wollproteine.....	69
4.6.4.1	Lysin.....	69
4.6.4.2	Tyrosin	70
4.6.4.3	Tryptophan	71
4.7	Beeinflussung der Bindungsstabilität durch externe und interne Parameter.....	72
4.7.1	Abhängigkeit von der rel. Feuchtigkeit.....	72
4.7.2	Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration.....	78
4.7.3	Abhängigkeit von der Temperatur	81
4.7.3.1	Desorption bei hoher Temperatur	83
4.7.4	Abhängigkeit vom pH-Wert der Wolle.....	86

4.8	Formaldehydbindung in Abhängigkeit von der Verarbeitung und der Färbung der Wolle	91
4.8.1	Säurefarbstoffgefärbter Filz	91
4.8.2	Reaktivgefärbter Filz	92
4.9	Untersuchungen zur Aufnahme weiterer ausgewählter Aldehyde durch Wolle	94
4.10	Sorption nicht proteinreaktiver Substanzen am Beispiel von Toluol.....	100
5	Zusammenfassende Diskussion.....	104
6	Experimenteller Teil	108
6.1	Geräte	108
6.2	Probenmaterial	108
6.2.1	Statische Exposition der Wolle mit Aldehyden	108
6.2.2	Dynamische Exposition der Wolle mit Aldehyden.....	109
6.3	Analyse der Kammerluft mittels HPLC	110
6.4	Sorptionsmessung mit Toluol.....	111
6.5	Analyse der Wollproben.....	111
6.5.1	Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds.....	111
6.5.2	Aminosäureanalyse	111
6.5.3	Elektrophoretische Untersuchungen	112
6.5.3.1	Fraktionierung der Wollproteine.....	112
6.5.3.2	Derivatisierung der Thiolgruppen	112
6.5.3.3	SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese	112
6.5.4	Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL).....	114
6.5.5	Pronaselöslichkeit.....	114
6.5.6	Bestimmung der Bindungsstellen im Wollprotein.....	114
6.5.6.1	Cyanethylierung	114
6.5.6.2	Tyrosinbestimmung.....	114
6.5.6.3	Tryptophanbestimmung	114
7	Literaturverzeichnis.....	115
	Danksagung.....	119
	Lebenslauf.....	120

1 Einleitung

Das rasche Industriewachstum und die damit einhergehende Konzentration der Menschen in relativ kleinen Ballungsgebieten führen neben allen anderen Veränderungen der Umwelt und der Lebensbedingungen zu einer qualitativen und quantitativen Belastung der atmosphärischen Luft. Das wachsende Umweltbewusstsein der Menschen und die bekannten oder noch vermuteten Gefahren für die Gesundheit erhöhen die Intoleranz gegenüber Luftverunreinigungen. Der Reinhaltung der Luft wird im Rahmen des Umweltschutzes daher große Aufmerksamkeit gewidmet. Atemluft ist aber für den modernen Menschen in Industrieländern zum großen Teil Luft des Innenraumes. Diese ist nicht nur von der Qualität der Außenluft determiniert, sondern auch von einer Vielzahl im Raum genutzter Produkte beeinflusst, deren Emissionen sich, ebenso wie die vom Menschen selbst, der Raumluft beimengen [1].

Während im 19. Jahrhundert bis weit ins 20. Jahrhundert hinein noch mikrobielle Verunreinigungen sowie Verbrennungsprodukte aus Beleuchtung und Heizungen für die Belastung der Innenluft maßgeblich waren, sind es heutzutage vor allem Emissionen organischer Verbindungen aus Baustoffen und Einrichtungsgegenständen. Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen versteht dabei als Luftverunreinigung solche Substanzen, die als Folge menschlichen Handelns in die Luft gelangen [2]. Unter diese Definition fallen auch Stoffe natürlichen Ursprungs, die sich infolge eines unzureichenden Luftaustausches in Innenräumen anreichern. Letzterer beruht vor allem auf der verbesserten Wärmedämmung von Gebäuden und dem Einbau fugendichter Fenster nach den Ölkrisen der 70er Jahre. Im Allgemeinen ist die Innenluft deutlich stärker verunreinigt als die Außenluft. Hierzu trägt neben schlechtem Lüftungsverhalten vor allem die zunehmende Verwendung von chemischen Produkten und Rezepturen im Innenbereich bei, etwa von Formaldehyd in Holzwerkstoffen und deren Beschichtungen [3].

Durch Innenraumluftverunreinigungen hervorgerufene Krankheitssymptome sind meist unspezifisch, d. h. eine eindeutige Erkrankung oder auslösende Parameter können nur selten diagnostiziert werden [4]. Zur Charakterisierung dieses Sachverhaltes wurde der Begriff „Sick Building Syndrome“ (SBS) geprägt, der aber auch klimatische Faktoren, Beleuchtungsfragen und Geräuscentwicklungen einschließt. Laut Weltgesundheitsorganisation (WHO)

umfasst SBS arbeitsplatzbezogene Irritationen der Haut und Schleimhaut sowie Kopfschmerzen, Müdigkeit und Konzentrationsschwäche [3].

Schwierigkeiten bei der Aufklärung der Zusammenhänge bilden die Vielzahl der beeinflussenden Parametern, aber auch deren Abhängigkeit untereinander. So entfaltet beispielsweise PCP bei Anwesenheit von Formaldehyd eine um das 5-fach gesteigerte Toxizität [5].

1.1 Luftverunreinigung des Innenraums

Nach Messungen des Bundesbauministeriums ist die Schadstoffbelastung in Innenräumen im Durchschnitt 6–8mal höher als in der Außenluft. In Tab. 1 sind die Durchschnittskonzentrationen einiger flüchtiger organischer Substanzen in Innenräumen zusammengestellt. Diese Werte sind teilweise erstaunlich hoch, wie z. B. der von Formaldehyd, das im Durchschnitt eine Konzentration von $58,3\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,046ppm) in Innenräumen hat und damit bereits fast die Konzentration von $63\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,050ppm) erreicht, bei der die WHO bei Langzeiteinwirkung ein Eingreifen empfiehlt.

Tab. 1: Durchschnittskonzentration einiger organischer Substanzen in Innenräumen [6]

Substanz	Konzentration [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$]
Toluol	78,0
Formaldehyd	58,3
m,p,o-Xylol	22,0
Ethylbenzol	10,0
a-Pinen	10,0
n-Hexan	9,5
Benzol	9,0
Cyclohexan	8,0
1,1,1-Trichlorethan	8,0
n-Butylacetat	6,2
Styrol	2,0
n-Hexanal	1,5
n-Butanol	1,3

Bei den organischen Emittenden ist zwischen den flüchtigen Substanzen VOC (Volatile Organic Compounds) und den schwerflüchtigen Substanzen SVOC (Semi Volatile Organic Compounds) zu unterscheiden. Erstere wirken bevorzugt über die Atemwege, während letztere adsorptiv an Staub oder Oberflächen gebunden sind und dermal oder oral aufgenommen werden. Typische VOC sind organische Lösungsmittel wie Alkohole, BTX-Arene (Benzol, Toluol und Xylole), Ketone, Ester und Glykole, die sich in Lacken und Anstrichstoffen, Reinigungsmitteln und Klebern finden.

Bei den im Möbelbau eingesetzten Lacken kann zwischen lösungsmittelhaltigen Systemen (Nitrocellulose, Alkydharz, Polyurethan) mit organischen Anteilen von 50-80% und Dispersionssystemen (Wasserlacken) mit Lösungsmittelgehalten von 5-10% unterschieden werden [7]. Emissionen aus den erstgenannten Systemen enthalten z. B. Aceton, n-Butylacetat, Isopropanol, 2-Butanon, 4-Methyl-2-pentanon, Ethylbenzol und o, m, p-Xylol [8]. Die Dispersionslacke emittieren nur wenige organische Verbindungen wie Butylglycol und N-Methylpyrrolidon, diese aber dafür in größeren Mengen.

Die Materialgehalte und damit die Emission aus Baustoffen und Gebrauchsmaterialien sind im Vergleich zu den 70er und 80er Jahren deutlich zurückgegangen. Dies wirkte sich allerdings nicht auf die Schadstoffgehalte in Innenräumen aus, da die fortlaufenden Bemühungen nach einer Optimierung der Gesamtenergieeffizienz von Gebäuden dazu führten, dass heute Gebäudehüllen nahezu luftdicht ausgeführt sind [1]. Zusammen mit unzureichendem Lüftungsverhalten können sich dadurch sogar extrem hohe Schadstoffkonzentrationen akkumulieren.

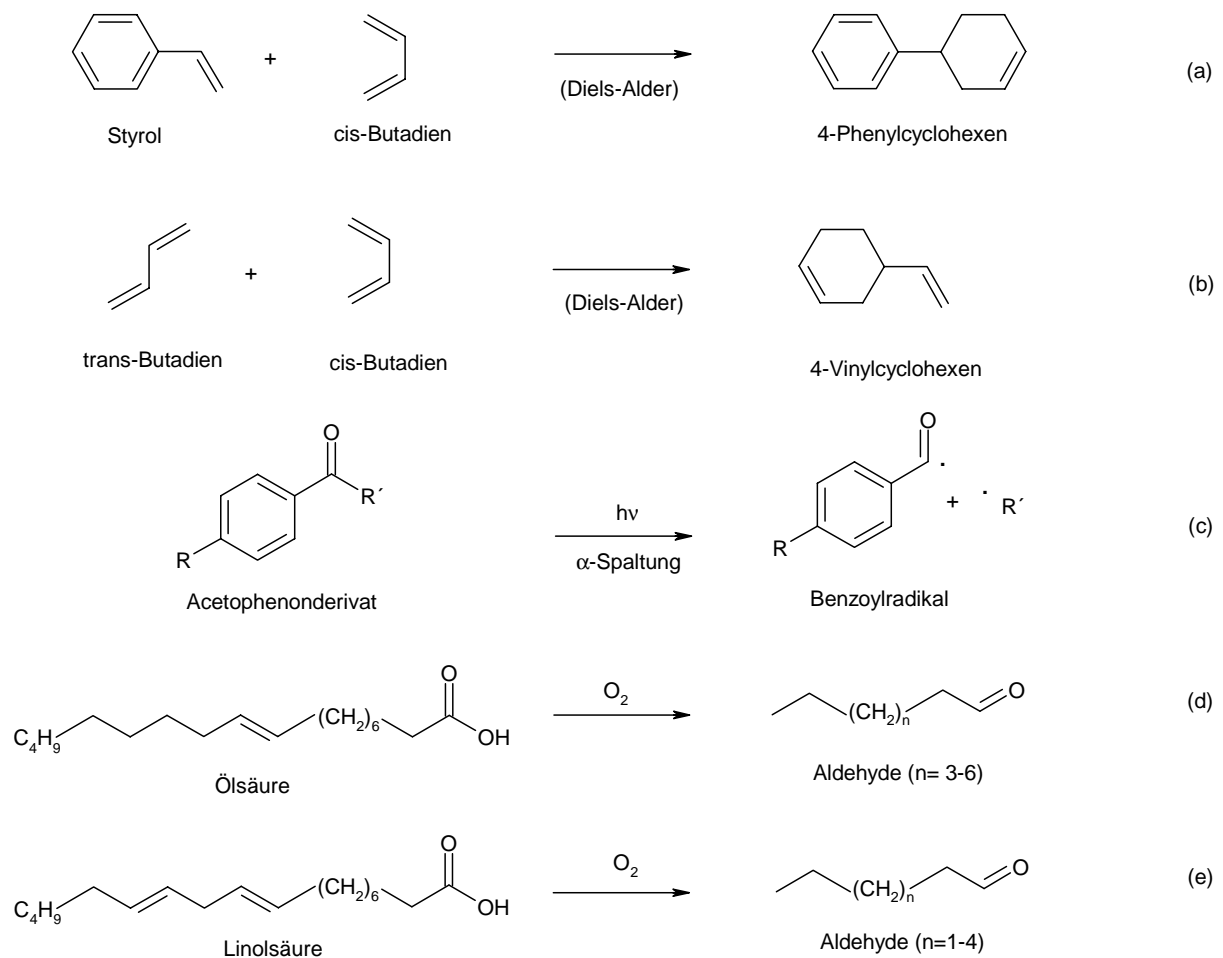
1.2 Quellen der Raumlufbelastung

Viele organische Substanzen, die zur Belastung der Innenluft beitragen, sind nicht ursprünglich in Formulierungen von Produkten vorhanden, sondern entstehen durch chemische Nebenreaktionen während der Produktion oder beim Gebrauch.

Die stärkste nicht arbeitsbezogene Emissionsquelle ist das Rauchen. Im Haupt- und Nebstromrauch einer Zigarette können bis zu 4000 Substanzen nachgewiesen werden, einige davon in erheblicher Konzentration. Die wichtigsten Verbindungen sind Kohlenmonoxid,

Stickstoffoxide, Nicotin, Amine, Aldehyde, polykondensierte Arene sowie Nickel und Cadmium [9].

Aus Baustoffen und Einrichtungsgegenständen werden häufig neu gebildete organische Verbindungen in geringen Mengen emittiert, die besonders durch ihre Geruchsrelevanz zu Belästigungen führen können [10]. Hier sind vor allem Teppichböden mit Schaumrückenbeschichtung aus Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) und Latexpolymere zu nennen [3]. Bei der Herstellung von SBR wird die Polymerisation bei einem Umsatz von ca. 60% gestoppt. Restliches Styrol und Butadien werden destillativ entfernt. Aus verbleibenden Monomeren können durch thermisch erlaubte Diels-Alder-Cycloaddition die geruchsintensiven Verbindungen 4-Phenylcyclohexen und 4-Vinylcyclohexen (Abb. 1, Gl. a und b) gebildet werden.



Schema 1: Bildung flüchtiger geruchsrelevanter Verbindungen durch Nebenreaktionen in Baustoffen und Einrichtungsgegenständen [3]

Bei der Herstellung von Lacken auf Acrylatbasis werden zunehmend UV-härtende Systeme eingesetzt, wobei der Polymerisationsprozess der Monomere oder Comonomere wie Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und 1,6 Hexandioldiacrylat durch Photoinitiatoren wie substituierte Acetophenonderivate (α -Hydroxyacetophenon) oder Benzoin (Benzil-dimethylketal) initiiert werden [11]. Die Quantenausbeute auf Oberflächen ist durch eine Vielzahl von Abbruchreaktionen klein, sodass der Initiator für eine komplette Lackaushärtung in drei- bis fünffachem Überschuss zugesetzt werden muss. Dadurch führt die radikalische α -Spaltung (Norrish-I-Reaktion) [12] dieser Reaktion nach UV-Anregung in Verbindung mit der großen Zahl möglicher Rekombinationsreaktionen dazu, dass sich ein breites Spektrum geruchsintensiver Benzaldehydderivate bildet (Schema 1, Gl. c), die über längere Zeit aus der lackierten Oberfläche diffundieren können.

Ein besonderes Problem in Innenräumen sind Aldehyde, die aus Lebensmitteln und bestimmten Lacksystemen durch Oxidation von ungesättigten Fettsäuren freigesetzt werden. Eingehend bekannt ist die Bildung des stark riechenden Acrolein beim Erhitzen von Talkprodukten oder Leinöl sowie die Entstehung von n-Hexanal in ranzigen Lebensmitteln. Hauptprodukt des oxidativen Abbaus von ungesättigten Fettsäuren wie Ölsäure und Linolsäure sind die aliphatischen Aldehyde von n-Pentanal bis n-Decanal (Gl. d und e), für die Ohloff äußerst geringe Geruchsschwellenwerte von 0,7-12ppb angibt [13]. Die Reaktionsmechanismen, die zur Bildung der Aldehyde führen, sind komplex und verlaufen im allgemeinen über Hydroperoxide [14]. In vielen Fällen werden Aldehyde im Innenraum frei, wenn lackierte Möbeloberflächen altern. Vor allem Nitrocelluloselacke enthalten ungesättigte Fettsäuren (z. B. aus Leinöl) als Bestandteil der zugesetzten Alkydharze. Bilden sich in der Oberfläche Risse, so oxidiert der eindringende Luftsauerstoff diese Säuren.

Bei über 500 im Innenraum nachgewiesenen organischen Verbindungen (ohne Tabakrauch) sind die Umwandlungen in den Materialien und der Gasphase sehr vielfältig. Häufig findet man Isomerisierungen von Terpenen, Oxidationsprozesse von Benzaldehydderivaten und Reaktionen von Diisocyanaten. Eine große Rolle spielen klimatische Parameter wie Temperatur und rel. Feuchte sowie Einflüsse reaktiver Substanzen. So nehmen in Anwesenheit von Ozon, welches von Laserdruckern erzeugt wird, die Innenraumkonzentrationen an 4-Phenylcyclohexen und 4-Vinylcyclohexen stark ab, während die Konzentrationen von Formaldehyd und anderen Aldehyden durch Oxidationsprozesse deutlich zunehmen [15][16].

1.2.1 Formaldehyd im Innenraum

Formaldehyd ist ein wichtiger Rohstoff in der Kunstharzindustrie. Er dient zur Herstellung von Bindemitteln für Holzwerkstoffe. Diese Leime kommen als Harnstoff-, Melamin- und Phenol-Formaldehydharze auf den Markt. Außerdem wird Formaldehyd z. B. bei der Herstellung von Isolierschäumen und Klebstoffen verwendet. Im klinischen Bereich ist Formalin (wässrige 35 bis 40-prozentiger Formaldehydlösung) ein wichtiges Flächen-desinfektionsmittel.

Eine bedeutende Formaldehydquelle ist der Tabakrauch. In Nichtraucher-Haushalten sind Möbel aus Spanplatten mit einer hohen Schadstoffausdünstung (Emissionsklasse schlechter als E1) die häufigste Ursache für erhöhte Formaldehydkonzentrationen in der Innenraumluft. Insbesondere aber Spanplatten, die unter Verwendung von Harnstoff-Formaldehydharzen hergestellt wurden, gasen über Jahre hinweg Formaldehyd aus. Bei Melamin- und Phenol-Formaldehydharzen ist dies in weitaus geringerem Maße der Fall. Hohe rel. Feuchten und hohe Temperaturen begünstigen aber auch hier die Freisetzung. Neben diesen beiden raumklimatischen Parametern ist die Luftwechselrate als ein weiterer Parameter zu nennen, der neben Formaldehyd auch die Konzentration anderer Luftverunreinigungen stark beeinflusst.

Die Toxizität von Formaldehyd und seine weite Verbreitung hat zu einer Vielzahl von Vorschriften zum Umgang mit Formaldehyd und zum Schutz gegen Formaldehyd geführt. Einige davon sind in Tab. 2 aufgeführt. Nach Ansicht des früheren Bundesgesundheitsamtes (BGA) – des heutigen Bundesinstituts für Risikobewertung (BfR) – beträgt die maximal verträgliche Konzentration in der Raumluft $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,1ppm). Dieser Wert wird von kritischen Toxikologen und auch von der WHO als um 50% zu hoch angesehen.

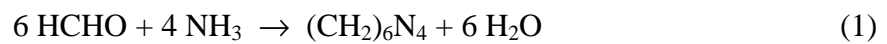
Tab. 2: Richtwerte und Grenzwerte für Formaldehyd-Expositionen

Grenz- bzw. Richtwert	Formaldehyd-Konzentration
BGA-Richtwert	$125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,1ppm)
MAK-Wert	$600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,5ppm)
MIK-Wert	
bei Dauereexposition	$24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,02ppm)
bei kurzfristigen Spitzen	$72 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,06ppm)
WHO-Empfehlung (Langzeit)	$63 \mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ (0,05ppm)

Bisher stand Formaldehyd lediglich unter dem begründeten Verdacht, beim Menschen Krebs auszulösen. Im Juni 2004 aber hat die IARC (International Agency for Research on Cancer) Formaldehyd als Humankanzerogen eingestuft. Formaldehydeinwirkung kann zu Tumoren des Nasen-Rachenraums führen.

1.3 Praxisversuche zur Innenraumluftsanierung mit Wolle

Für die Sanierung von formaldehydbelasteten Innenräumen gibt es mehrere Möglichkeiten. Die Entfernung des Emittenten ist sicherlich die wirkungsvollste Maßnahme, dürfte aber nur in wenigen Fällen, z. B. bei Einzelmöbeln, in Betracht kommen. Großflächige Baumaterialien können mit diffusionshemmenden Kunststoff- oder Aluminiumfolien abgedeckt oder mit Kunstharzlacken beschichtet werden. Die gravierendste Maßnahme ist die chemische Behandlung mit Ammoniakgas. Bei der Reaktion mit Formaldehyd bildet sich hierbei schwer flüchtiges Hexamethylentetramin (Urotropin):



Alternativ hierzu wird seit einigen Jahren ein Sanierungskonzept verfolgt, das sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Schafswolle zunutze macht. Die Reaktionsfähigkeit der Aldehyde und im Besonderen des Formaldehyds gegenüber den Proteinen in der Wolle, gepaart mit dem Sorptionsvermögen dieser Proteinfaser, ermöglichen ihren Einsatz zur Raumluftverbesserung.

In mehreren Praxisversuchen wurde ein Sanierungskonzept mit Schafswolle realisiert. Das Konzept basiert auf klassischen Holz- oder Metallständerkonstruktionen bzw. auf abgehängten Deckenkonstruktionen. Bei den bisher sanierten Objekten handelte es sich überwiegend um kommunale Gebäude und Fertighäuser, bei denen aufgrund konstruktiver Gegebenheiten ein Ausbau der Formaldehyd-Quellen einem Abriss der Gebäude gleichgekommen wäre. Die Praxisversuche zeigten, dass durch den Einbau von Wolle die Formaldehydkonzentration von ca. 0,06 bis 0,2ppm auf unter 0,05ppm, also auf weniger als die Hälfte des BGA-Richtwertes dauerhaft gesenkt werden. Langzeituntersuchungen zeigen über den Zeitraum von mehreren Jahren (bis zu 8 Jahren [17]) die Beständigkeit der deutlich verminderten Werte für die Formaldehyd-Konzentration der Innenraumluft.

Als Beispiel sei hier die Sanierung eines Kindergartens (1997) in Langenfeld bei Köln genannt [17]. Der Kindergarten wies eine Formaldehydbelastung von 0,2ppm auf. Die Ursache waren Spanplatten, die großflächig an Wänden und Decken verbaut waren. Nach mehreren erfolglosen Sanierungsversuchen sollte der Kindergarten abgerissen und neu errichtet werden. In Absprache mit der Stadtverwaltung wurde zunächst ein Raum probeweise mit Wolle saniert. Nur wenige Tage später war die Belastung auf 0,04ppm gesunken, d. h. der gesetzliche Richtwert von 0,1ppm konnte deutlich unterschritten werden, ebenso die WHO-Empfehlung. Zwischenzeitlich wurde der gesamte Kindergarten erfolgreich mit Wolle saniert.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Raumklima und deren Simulation in Prüfkammern

Die Belastungssituation eines Wohnraumes mit organischen Substanzen hängt nicht nur von der Stärke der Emissionsquelle, sondern auch von den klimatischen Parametern Luftwechsel, Temperatur und rel. Feuchte ab. Von besonderer Bedeutung für die Qualität der Innenraumluft ist der Luftaustausch, oder die Luftwechselrate (LW), die sich als das Verhältnis aus Luftzufuhr pro Stunde zu freiem Raumvolumen quantifizieren lässt.

Zur Bestimmung der LW wird meist die Tracermethode angewandt. Der zu untersuchende Raum wird bei geschlossenen Fenstern und Türen mit ca. 200ppm Distickstoffoxid N_2O dotiert, und die Konzentrationsabnahme über die Zeit wird mit nicht-dispersiver Infrarotspektroskopie (NDIR) aufgezeichnet. Die Luftwechselrate wird in der Einheit h^{-1} aus dem exponentiellen Faktor der im Allgemeinen exponentiellen Abklingfunktion Gl. 2 ermittelt.

$$c(t) \sim e^{(-LW t)} \quad (2)$$

Vom ehemaligen Bundesgesundheitsamt (BGA) wurde ein minimaler Luftwechsel von $0,8 h^{-1}$ für Wohn- und Büroräume vorgeschlagen, wobei dieser Wert in der Praxis nur selten erreicht wird. Dies zeigen die Ergebnisse von 150 Messungen, die zwischen 1986 und 1993 von Salthammer et al. erhoben wurden [3]. Die mittlere Luftwechselrate beträgt lediglich $0,36 h^{-1}$. Der höchste gemessene Wert war $1,7 h^{-1}$. Für 93 Messungen (62%) lagen die Werte bei $0,30 h^{-1}$ oder darunter. Dagegen wurde ein Luftwechsel von $0,8 h^{-1}$ oder mehr nur in 12 Fällen (8%) erreicht. Dieses niedrige Niveau des Luftwechsels in deutschen Büro- und Wohnhäusern wurde durch die BGW (Berufsgenossenschaft für Gesundheitsdienst und Wohlfahrtspflege) in einer Recherchestudie 2005 bestätigt [20].

Der in den meisten Räumen nicht ausreichende Luftwechsel bei geschlossenen Fenstern und Türen ist eine Konsequenz verstärkter Wärmedämmungsmaßnahmen, um Energie zu sparen. Hierdurch wird die Akkumulation von Raumluftverunreinigungen häufig begünstigt.

Klimatische Parameter, die das Behaglichkeitsempfinden des Menschen wesentlich mitbestimmen, sind Temperatur und rel. Feuchte. Daher weichen die Temperaturdaten nur wenig vom Mittelwert 22,0°C ab, und mehr als 90% aller Werte liegen im Bereich 19 bis 26°C [3]. Die mittlere rel. Feuchte beträgt 45%. Ein Feuchtigkeitsbereich, der allgemein als angenehm empfunden wird, liegt bei 20°C zwischen 35% und 70%. Trotzdem wurden bei 50 von 249 Messungen (20%) rel. Feuchten unterhalb 35% gefunden [3]. Es ist bekannt, dass auch trockene Luft Hautirritationen verursacht, die irrtümlich erhöhten Raumluftkonzentrationen an Formaldehyd oder anderen organischen Verbindungen zugeschrieben werden können.

Für die Bewertung des Emissionspotenzials von Baustoffen und Einrichtungsgegenständen unter praxisnahen Bedingungen und über definierte Zeiträume werden klimatisierte Prüfkammern eingesetzt, deren Größe je nach Anwendung zwischen wenigen cm³ und mehreren m³ variiert. Im Zuge der Einführung gesetzlicher Bestimmungen über Formaldehydabgabe von Holzwerkstoffen [21] wurden die ersten Prüfräume Mitte der 70er Jahre entwickelt. Bei einem Kammervolumen von 38m³, einem Verhältnis von 1m² Materialoberfläche zu 1m³ Kammervolumen, einer Temperatur von 23°C und einem Luftwechsel von 1h⁻¹ wurde die Formaldehydausgleichskonzentration (steady state) bestimmt, die entsprechend einer Empfehlung des BGA 125µg·m⁻³ nicht übersteigen sollte.

Die Entwicklung führte zu einer Verkleinerung der Prüfkammer, wobei sich ein Volumen von 1m³ als praktikabel erwiesen hat. Bei sehr kleinen Kammern (z. B. 20L) werden die Probennahmezeiten zur Anreicherung aufgrund der kleinen Durchflussgeschwindigkeiten sehr lang. Außerdem vergrößert sich das Verhältnis von Oberfläche zu Kammervolumen [22].

Vergleichende Untersuchungen haben gezeigt, dass die jeweilige Kammer Einfluss auf die experimentell ermittelte Konzentration-Zeit-Kurve nimmt. Ursache hierfür sind Adsorptions-Desorptions-Prozesse an der Kammerwand, weshalb die Oberflächen häufig silanisiert oder elektrolytisch poliert werden. Wandeffekte können durch Wiederfindungsversuche mit Testgemischen untersucht werden, wobei beispielsweise bei Versuchen mit n-Alkanen (C₇ bis C₁₆) in einer 1m³-Edelstahlkammer die Wiederfindungsrate von 100% bei n-Heptan auf 10 bis 20% bei n-Hexadecan sank [23]. Zugleich haben polare Substanzen kleinere Wiederfindungsraten als unpolare mit vergleichbarer Verdampfungsenthalpie, was auf stärkere Wandeffekte bei ersteren hindeutet.

2.1.1 Dynamische Prüfkammeruntersuchungen

Unter einer dynamischen Prüfkammer versteht man eine Prüfkammer, in der die Temperatur, die rel. Feuchte, aber auch der Luftwechsel innerhalb vorgegebener Grenzen variiert werden können. Es muss eine optimale Durchmischung gewährleistet sein, damit Totvolumina vermieden werden.

Mathematisch wird der Stofftransport in Prüfkammern in Anlehnung an die Pharmakokinetik über Kompartimentmodelle behandelt. Ein häufiges Modell enthält die Kompartimente Quelle, Kammer, Ausgang und Wand, wobei die Geschwindigkeitskonstanten den Austausch von Masse zwischen den einzelnen Bereichen beschreiben [23]. Gl. 3 ist die Lösung der entsprechenden Differentialgleichung für das einfachste Modell einer irreversiblen Folgereaktion Quelle \rightarrow Kammer \rightarrow Ausgang, bei der keine Wandeffekte auftreten bzw. berücksichtigt werden. Die Zeitabhängigkeit der Kammerkonzentration $c(t)$ wird für eine Quelle mit konstanter Emission durch Gl. 3 ausgedrückt, die ein einfaches exponentielles Abklingen beschreibt.

$$c(t) = \frac{k_1}{k_2 \cdot V} (1 - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_1 ist die Emissionsrate von der Quelle in die Kammer. Der Transport aus der Kammer mit dem Volumen V wird durch die Geschwindigkeitskonstante k_2 beschrieben. k_2 entspricht der Luftwechselrate LW .

Prüfkammern, mit denen das Sorptionsverhalten von Materialien wie z. B. Textilien untersucht wird, unterscheiden sich von den „klassischen“ dynamischen Prüfkammern in folgenden Punkten. Mit der Luftzufuhr, die auf den gewünschten Luftwechsel eingestellt ist, müssen sowohl die rel. Feuchte als auch die Schadstoffkonzentration so eingestellt werden, dass in der Kammer nicht nur konstante raumklimatische Verhältnisse herrschen, sondern auch das Schadgas mit einer konstanten Konzentration eingespeist wird. Es muss sichergestellt sein, dass die Wände nicht als Senken wirken und so ein besseres Sorptionsvermögen des Sorbens vorgetäuscht wird. Ist ein Wandeffekt nicht vermeidbar, muss dieser in Vorversuchen ermittelt und bei der Interpretation der Messergebnisse berücksichtigt werden.

Die Beladung der Kammer mit dem Sorbens, also das Verhältnis der Sorbensoberfläche zum freien Kammervolumen, hat einen großen Einfluss auf die Schadgasreduktion. Die Beladung, die in m^{-1} angegeben wird, sollte realitätsnahe gewählt werden.

In Anlehnung an die Bestimmung des Emissionspotentials von Materialien und Gebrauchsgegenständen (z. B. E1 Norm für Spanplatten) und Empfehlungen des BGA wird mit Luftwechselraten zwischen 0,8 und $1,0 \text{ h}^{-1}$ gearbeitet. Beim Vergleich dieser Luftwechselraten mit den Mittelwerten in deutschen Büro- und Wohnräumen von $\text{LW} = 0,33 \text{ h}^{-1}$ [20] zeigt sich eine deutliche Diskrepanz zwischen der Realität und diesem Versuchsparameter.

Für die in Emissionskammern ermittelten Schadstoffkonzentrationen ergeben sich so deutlich niedrigere Ausgleichskonzentrationen, als sie in Büro- und Wohnräumen auftreten können. In Sorptionskammern dagegen, wo mit diesem hohen Luftwechsel ($0,8$ bis $1,0 \text{ h}^{-1}$) kontinuierlich das Schadgas eingeführt wird, kann ein Sorbens die Schadgaskonzentration am Ausgang der Apparatur nicht soweit absenken, wie es bei einem niedrigeren Luftwechsel möglich wäre.

2.1.2 Statische Prüfkammeruntersuchungen

Unter statischen Prüfkammeruntersuchungen versteht man eine Emissionsuntersuchung ohne Luftwechsel. Es findet eine Akkumulation der Emissionsgase statt. Die Parameter Temperatur, rel. Feuchte und Beladung werden zu Versuchsbeginn eingestellt und bleiben dann bis zum Abbruch des Versuchs konstant. Hygroskopische Materialien können durch Feuchtaufnahme die rel. Luftfeuchte verändern und müssen deshalb vorklimatisiert werden.

Mit statischen Prüfkammern sind kleine Bauweisen mit einem Volumen kleiner als 20L möglich, sodass sie kostengünstige Alternativen zu dynamischen Prüfkammern sind. Sie werden in der Umweltchemie als Quellennachweis verwendet und haben sich für Sorptionsuntersuchungen bewährt [24].

Zur Untersuchung der Diffusionsprozesse bei Sorption- und Desorptionvorgängen eignen sich statische Kammern besser als solche mit einer dynamischen Luftführung, denn Luftströmungen überlagern die Diffusion und verändern den sich um das Versuchsmaterial bildenden Diffusionsgradienten. Zur Bestimmung von Sorptionsisothermen und Verteilungsquotienten werden statische Prüfkammern verwendet.

2.2 Gleichgewicht und Kinetik der Sorption von Gasen an Feststoffen

Sorption ist der Oberbegriff für die Aufnahme oder Lösung eines gas- oder dampfförmigen Stoffes in oder an einem anderen festen oder flüssigen Stoff. Der aufnehmende Stoff ist das Sorbens oder Sorptionsmittel. Der aufzunehmende, noch nicht sorbierte Stoff wird als Sorptiv bezeichnet, der aufgenommene als Sorbat. Bei der Anlagerung des Sorptivs an die Oberfläche des Sorbens spricht man von Adsorption, bei der Aufnahme ins Innere des Sorbens von Absorption. Der gegenläufige Vorgang wird in beiden Fällen als Desorption bezeichnet. Da man Ad- und Absorption teilweise nicht eindeutig voneinander unterscheiden kann, wird häufig der Oberbegriff Sorption verwendet. Je nach Art der Bindung der beteiligten Stoffe handelt es sich um eine Physisorption oder eine Chemisorption. Die Beschreibung der Geschwindigkeit aller dieser Vorgänge wird als Sorptionskinetik bezeichnet.

2.2.1 Physisorption und Chemisorption

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle an Oberflächen haften können. Die Physisorption beruht auf van-der-Waals-Wechselwirkungen (d. h. Dispersions- und Dipolwechselwirkungen) zwischen Adsorbat und Adsorbens. Solche Wechselwirkungen sind zwar schwach, wirken aber über große Entfernungen. Die Energie, die bei der Physisorption eines Teilchens frei wird, hat die gleiche Größenordnung wie die Kondensationsenthalpie, typische Werte liegen bei $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese Enthalpie reicht nicht zum Aufbrechen von Bindungen aus. Ein physisorbiertes Molekül behält deshalb seine Identität, auch wenn es in der Nähe der Oberfläche etwas deformiert wird.

Bei der Chemisorption werden die Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden. Die Art und Stärke der chemischen Bindung ist von der Natur der Gasmoleküle und der funktionellen Gruppen auf der Oberfläche abhängig. Die Enthalpie der Chemisorption ist sehr viel größer als die der Physisorption. Die Werte reichen von 40 bis $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Diese hohe Bindungsenthalpie ist auch der Grund für die häufige Irreversibilität der Chemisorption.

Für die Absorption von Gasen in die chemische Struktur eines Feststoffes gibt es genau wie bei der Adsorption von Gasen auf die Oberfläche eines Feststoffes die beiden unterschiedlichen Bindungsarten Physisorption und Chemisorption. Die mathematische Beschreibung der

Adsorptionsphänomene gelang allerdings früher, und aufgrund der Schwierigkeit, beide Phänomene sauber zu trennen, findet man in der Literatur häufig nur die Beschreibung von Adsorptionsvorgängen.

2.2.2 Ad- und Absorptionvorgänge an Feststoffen

Zwischen den freien und den adsorbierten Teilchen bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht. Für eine gegebene Temperatur besteht eine Beziehung zwischen der Zahl der pro Oberflächeneinheit adsorbierten Teilchen und dem Druck des Adsorptivs in der Gasphase. Die Kurve, die diese Beziehung zwischen der adsorbierten Menge und dem Druck beschreibt, wird Adsorptionsisotherme genannt. Eine typische Adsorptionsisotherme für ein mikroporöses System hat folgende Gestalt:

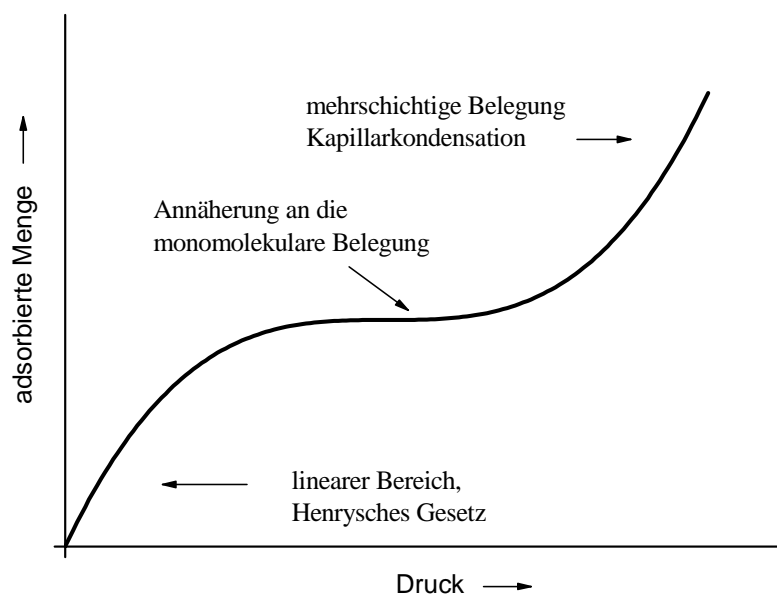


Abb. 1: Typische Adsorptionsisotherme für ein mikroporöses System

Für technische Adsorptionsmittel (z. B. Aktivkohle) aber auch für andere Feststoffe beobachtet man meist bei kleinen Drücken zunächst einen linearen Anstieg, der durch das Henrysche Gesetz beschrieben werden kann. Bei steigendem Druck strebt die Beladung gegen einen Grenzwert, der von Langmuir als monomolekulare Belegung der Oberfläche gedeutet wurde. Mit weiter ansteigendem Druck wird der Anstieg der Beladung bei technischen Adsorbentien immer steiler. Dies ist zunächst auf einen Bereich mehrschichtiger Belegung

zurückzuführen, der von Brunauer, Emmett und Teller beschrieben wurde. Daran schließt sich dann die Kapillarkondensation und die endgültige Füllung der Poren mit dem Adsorptiv an. Diese drei genannten Bereiche gehen fließend ineinander über und lassen sich nicht genau voneinander abgrenzen.

2.2.2.1 Adsorptionsgleichungen

Zur Beschreibung des Adsorptionsverhaltens von Feststoffen wurden bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts mathematische Gleichungen auf empirischem Weg gefunden oder mathematisch hergeleitet. Die einfachste theoretische Beschreibung einer Isotherme ist die 1916 von Langmuir abgeleitete Beziehung. Seine Theorie entwickelte er aus einem dynamischen Gleichgewicht von Sorption und Desorption ähnlich einer chemischen Reaktionsgleichung: Im Gleichgewicht sind Sorption- und Desorptionsgeschwindigkeit gleich groß. Zur Vereinfachung machte er die Annahme einer Monoschicht mit definierter Anzahl an Sorbatplätzen, zwischen denen keinerlei Wechselwirkungen existieren. Aus diesen Überlegungen resultiert die bekannte Langmuir-Isotherme [25]:

$$C_{sorb} = \frac{K_L b C_{atm}}{1 + K_L C_{atm}} \quad (4)$$

C_{sorb} ist die monomolekulare (Sättigungs-)Konzentration, C_{atm} die Konzentration des im Gleichgewicht nicht sorbierten Sorptivs. K_L bezeichnet die Gleichgewichtskonstante für die Sorptionsreaktion und b die Anzahl der Sorbatplätze.

Die Ableitung der Langmuirschen Adsorptionsisotherme beruht auf der Annahme gleichartiger Adsorptionsplätze bei beliebiger Bedeckung. Die Adsorptionenthalpie nimmt jedoch oftmals mit steigendem Bedeckungsgrad ab. Dieser Effekt kann durch eine Verschiedenartigkeit der vorhandenen Adsorptionsplätze oder durch Abstoßungskräfte zwischen den adsorbierten Teilchen hervorgerufen werden. Systeme, bei denen diese Enthalpieänderung sehr stark ist, gehorchen dem Langmuirschen Gesetz nicht mehr.

Für Systeme, bei denen die Adsorptionenthalpie logarithmisch mit der Belegung abnimmt, hat sich die empirisch gefundene Freundlich-Isotherme bewährt. Diese bereits 1906 von Ostwald, Boedeker und Freundlich gefundene Gleichung, liefert einen sehr einfachen Zusammenhang von adsorbierter Stoffmenge und Partialdruck des Adsorptivs [26]:

$$C_{sorb} = K(C_{atm})^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

Dabei ist C_{sorb} die Sorbatkonzentration auf dem Sorbens, C_{atm} die Konzentration des Adsorptivs in der Atmosphäre, K der Verteilungskoeffizient und n ein stoffspezifischer Parameter.

Aus der Form der Gleichung wird ersichtlich, dass keine Sättigung eintritt. Die empirische Freundlich-Gleichung kann über das molekulare Geschehen nur wenig aussagen. In Abhängigkeit von den untersuchten Feststoffen und Gasen kann aber z. B. eine Mischung aus Physisorption und Chemisorption postuliert werden.

Die von Brunauer, Emmett und Teller entwickelte Theorie (BET) erweitert die Theorie der Langmuirschen Adsorptionsisotherme auf die Multischichtadsorption von Gasmolekülen an porösen Festkörpern [27]. Für die zweiten, dritten und weiteren Adsorptionsschichten sind van-der-Waals-Kräfte verantwortlich, (also reine Physisorption), welche durch hohe Gasdrücke und tiefe Temperaturen begünstigt werden. Die BET Gleichung sieht dann folgendermaßen aus:

$$C_{sorb} = \frac{C_{mono} \cdot B \cdot C_{atm}}{C_0 \left(1 - \frac{C_{atm}}{C_0}\right) \cdot \left(1 - \frac{C_{atm}}{C_0} + B \cdot \frac{C_{atm}}{C_0}\right)} \quad (6)$$

C_{mono} ist die Sorbatkonzentration der Monoschicht, C_{atm} die Sorptivkonzentration, C_0 die Sättigungskonzentration des Sorptivs in der Atmosphäre und B ein Term der Bindungsenergie (mit $B = e^{(Q_1 - Q_n)/RT}$), in den die Sorptionsenthalpie der 1. Schicht sowie die jeder weiteren Schicht eingehen. C_{atm}/C_0 entspricht im Falle von Wasser als Sorptiv der rel. Feuchte.

Neben diesen drei klassischen Adsorptions-Isothermen existiert eine Vielzahl verschiedener Isothermengleichungen, die oft auf ein spezielles System optimiert wurden. Sie ermöglichen aber häufig über das molekulare Geschehen des jeweiligen Adsorptionsvorgangs keine Aussage.

2.2.2.2 Wasseraufnahme von Wolle

Die mathematische Beschreibung von Sorptionsvorgängen an Feststoffen wird in der Literatur überwiegend als Oberflächenphänomen, also als **Adsorption** beschrieben. Die **Absorption** von Gasen an Feststoffen ist ein eher selten beschriebener Vorgang.

Die Aufnahme von gasförmigem Wasser durch Proteinfasern wie Wolle ist ein vielschichtiger Sorptionsvorgang und ein gutes Beispiel, um die Konkurrenz verschiedener Sorptionsmodelle aus der Literatur zu zeigen. Ein wesentlicher Unterschied dieser Modelle (Poren- und Löslichkeitsmodell) ist, dass sie sich im Sorptionsort unterscheiden. Beim Porenmodell wird angenommen, dass eine Adsorption an inneren und äußeren Poren stattfindet, während das Löslichkeitsmodell auf der Mischung von Molekülen verschiedenen Typs ohne Festlegung der Bindungsposition basiert. Dies ist der Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit sehr ähnlich.

Es gibt eine Reihe von Versuchen, das Poren- und Löslichkeitsmodell zu verbinden. Hailwood und Horrobin entwarfen 1946 ein erstes Modell, in dem ein Dreiphasensystem aus Wasserdampf, gelöstem Wasser und Hydratwasser im Gleichgewicht vorliegen [28]. Die Hailwood-Horrobin-Gleichung 7 beinhaltet 2 Konstanten, die an experimentelle Sorptionsdaten angepasst wurden und die meisten untersuchten Polymer/Wasser-Systeme ausreichend gut beschreibt [29]:

$$C_{sorb} = \frac{K_1 \frac{C_{atm}}{C_0}}{1 - K_2 \frac{C_{atm}}{C_0}} \quad (7)$$

C_{atm}/C_0 bezeichnet die rel. Feuchte, und die beiden Konstanten K_1 und K_2 beschreiben die Anzahl der Bindungsplätze im Multilayer-Netzwerk des Wassers sowie die energetische Beziehung der sorbierten Moleküle zu diesen Plätzen.

Zur guten mathematischen Beschreibung der Wasseraufnahme von Wolle reicht allerdings die Hailwood-Horrobin-Gleichung, die recht gut die Wasseraufnahme von Holz beschreibt [30], nicht aus.

D'Arcy und Watt [31] entwickelten eine Gleichung mit 5 Parametern, die das Sorptionsverhalten von Wolle auch bei verschiedenen Temperaturen gut quantifiziert. Allerdings ist auch diese Gleichung nicht in der Lage, das Hystereseverhalten der Wolle zu beschreiben.

Abb. 2 zeigt die sigmoide Wasseraufnahmekurve von Wolle bei 25°C. Die Sorption unterscheidet sich etwas von der Desorption. Es ist also nicht gleichgültig, ob ein bestimmter Wassergehalt von der nassen Seite her durch Verdunstung oder von der trockenen Seite her durch Wasseraufnahme erreicht wird. Dieser Hystereseeffekt resultiert aus einer Strukturveränderung bei der Wasseraufnahme, die mit einer Quellung des Faserdurchmessers verbunden ist. Bei der Desorption wird bei gleicher rel. Feuchte die ursprüngliche Struktur nicht mehr erreicht.

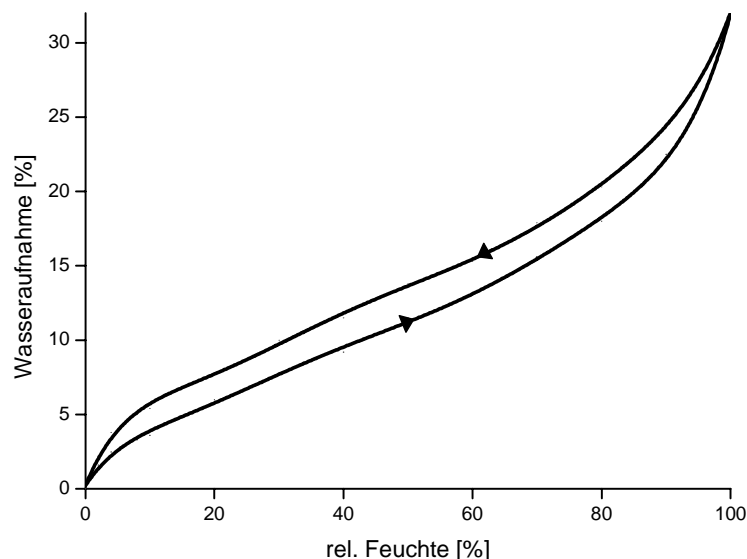


Abb. 2: Beziehung zwischen rel. Feuchte und dem Wassergehalt von Wolle bei 25°C [32]

Eine scharfe Trennung zwischen **Adsorption** und **Absorption** ist zumindest für das System Wolle/Wasser nicht möglich. Im Folgenden werden deshalb alle diesbezüglichen Phänomene neutral als Sorption bezeichnet.

Mit dem Wassergehalt und demzufolge auch mit der rel. Feuchte verändern sich viele physikalische Eigenschaften der Wolle. Wird sie aus dem Trockenen in den Zustand vollständiger Wassersättigung überführt, sinkt der Elastizitätsmodul um den Faktor 2,7 und

der Torsionsmodul um den Faktor 10, während die Faserlänge um 1 bis 2% und der Durchmesser um bis zu 16% zunehmen [33].

Mit dem Wassergehalt der Wollfaser sinkt auch ihre Glasübergangstemperatur. In semikristallinen Fasern wie der Wolle ist nicht nur eine Schmelztemperatur zu detektieren, sondern auch eine Glasübergangstemperatur, bei der die nichtkristalline Phase aus dem harten, glasartigen Zustand in einen weicheren Zustand übergeht. Wie bei Thermoplasten nimmt auch bei der Wolle die Glastemperatur mit steigendem Weichmachergehalt (Wassergehalt) ab. Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Wassergehalt der Wolle:

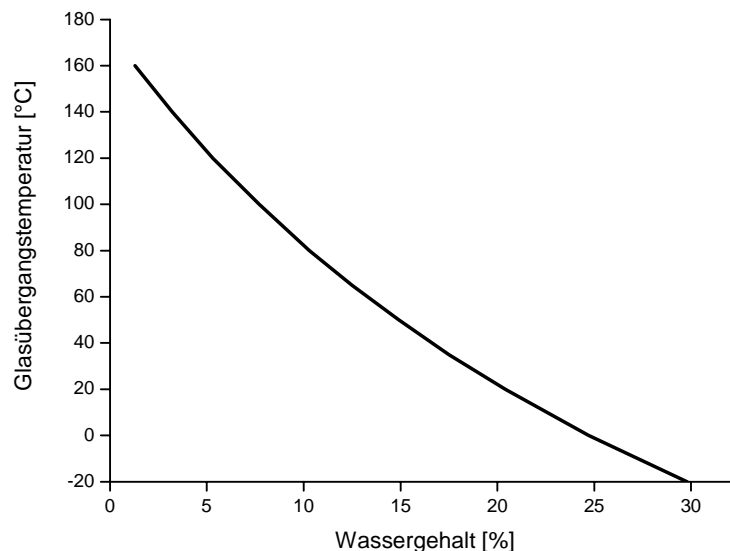


Abb. 3: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Wassergehalt der Wolle [34]

Wolle ist oberhalb ihres Erweichungspunktes – Glastemperatur T_g – leicht verformbar und unterhalb des T_g elastisch und schwer verformbar.

2.2.3 Sorptionskinetik

Das Ziel der kinetischen Analyse besteht darin, ein Experiment durch ein Modell und die zu ihm gehörenden Parameter möglichst gut zu beschreiben. Die chemische Kinetik lässt sich in zwei große Gebiete einteilen: Die Homogenkinetik und die Heterogenkinetik. Homogene Reaktionen verlaufen vollständig in einer Phase, heterogene an der Grenzfläche zwischen

zwei Phasen. Nicht wenige Mehrstufenreaktionen beginnen an einer Grenzfläche, setzen sich in einer homogenen Phase fort und werden an einer Grenzfläche abgebrochen [36].

Heterogene Reaktionen werden formal mit den Gesetzen der Homogenkinetik beschrieben. Allgemein wird der Verlauf einer Reaktion mit der Umsatzrate beschrieben:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(T)f(\alpha) \quad (8)$$

$f(\alpha)$ stellt eine charakteristische Funktion für den Reaktionsmechanismus dar. Die Variable α steht für den Umsatz, der von $\alpha=0$ zu Beginn der Reaktion nach $\alpha=1$ bei Erreichen des Endpunkts der Reaktion läuft. $k(T)$ ist die temperaturabhängige Geschwindigkeitskonstante.

Eine Reaktion erster Ordnung wird beispielsweise durch $f(\alpha) = 1 - \alpha$ beschrieben. Für eine allgemeine Beschreibung einer Kinetik erster Ordnung ergibt sich daraus:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(T)(1 - \alpha) \quad (9)$$

Nach Integration von Gl. 9 ergibt sich:

$$\alpha = 1 - e^{-k(T)t} \quad (10)$$

Ein Maß für die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ist neben der Geschwindigkeitskonstante k die Halbwertszeit τ . Es ist die Zeit, in der die Konzentration der Ausgangsverbindungen auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken ist, d. h., in der der Umsatz 0,5 beträgt.

$$\tau = \frac{\ln 2}{k(T)} \quad (11)$$

Aus Gl. 11 geht hervor, dass die Halbwertszeit bei Reaktionen 1. Ordnung von der Anfangskonzentration unabhängig ist.

2.3 Wolle als Sorbens für Raumlufschadstoffe

2.3.1 Morphologie der Keratinfaser Wolle

Wolle ist die natürliche Verwirklichung einer Verbundstruktur. Ihre Fasern bestehen aus zwei verschiedenen Zelltypen. Die spindelförmigen Cortexzellen im Faserinneren, welche mit mehr als 90% den Hauptbestandteil der Faser ausmachen, werden als Ganzes von den Cuticulazellen in ein bis zwei Schichten umgeben. Untereinander sind die einzelnen Zellen durch den Zellmembrankomplex voneinander getrennt [35].

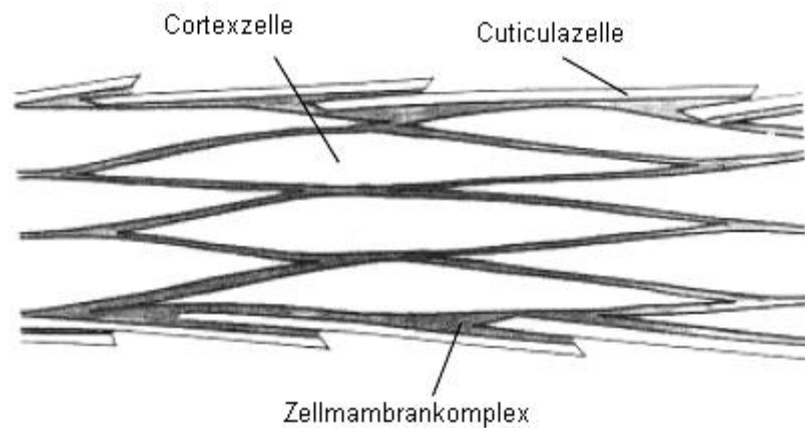


Abb. 4: Schematische Darstellung der natürlichen Verbundstruktur der Wollfaser [37]

Die Cuticulazellen an der Faseroberfläche überlappen in Längsrichtung und bilden eine dachziegelartige Struktur aus einander überlappenden Schuppen, wobei die freiliegenden Schuppenkanten zur Faserspitze hin ausgerichtet sind.

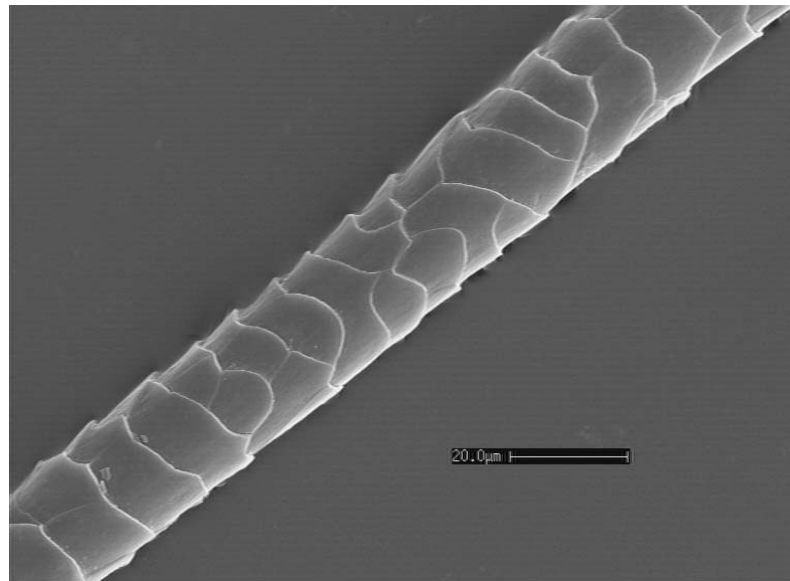


Abb. 5: Rasterelektronische Aufnahme einer intakten Wollfaser. Die Cuticulaschuppen weisen eine mittlere Schuppenkantenhöhe von ca. $0,8\mu\text{m}$ auf. Sie sind entlang der Wuchsrichtung der Faser (Faserwurzel links, Faserspitze rechts) ausgerichtet.

Während die Cortezellen für die mechanischen Eigenschaften der Wollfaser verantwortlich sind, beeinflusst die morphologische Feinstruktur der Cuticula die Oberflächeneigenschaften. Die Cuticula selbst weist eine Mehrschichtenstruktur auf, die in Abb. 6 skizziert ist.

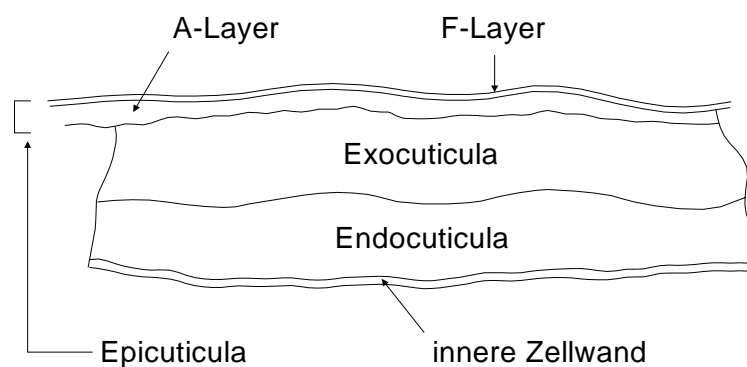


Abb. 6: Schematische Darstellung des Querschnitts der Cuticula von Wolle [38]

Sie ist aus proteinogenen Schichten unterschiedlicher Aminosäurezusammensetzung aufgebaut. Neben der innen an der Zellwand liegenden Endocuticula folgen nach außen die Exocuticula und die gemischt lipidischproteinische und damit hydrophobe Epicuticula. Eine besondere Rolle spielt dabei die Aminosäure Cystin (Cys_2), deren Anteil (gemessen in mol% Halbcystin) an den einzelnen Schichten der Cuticula in beträchtlichem Maße variiert. Die Endocuticula weist mit lediglich 3mol% den geringsten Halbcystingehalt auf. Die außen

liegende F-Layer ist Teil der Epicuticula und verfügt über einen Anteil von 12mol%. Die Exocuticula weist ihrerseits einen Halbcystingehalt von über 15mol% auf. Die A-Layer, die zusammen mit der F-Layer die Epicuticula bilden weisen mit rund 35mol% den höchsten Halbcystingehalt auf. Der hohe Cystingehalt der A-Layer ist für die hohe Vernetzungsdichte und geringe Quellbarkeit dieser Schicht verantwortlich und sorgt so für eine geringe Durchlässigkeit anderer Substanzen wie z. B. Farbstoffen. Die Morphologie des Faserinneren, des Cortex, ist recht komplex. Er kann ebenfalls als Verbundwerkstoff angesehen werden (Abb. 7).

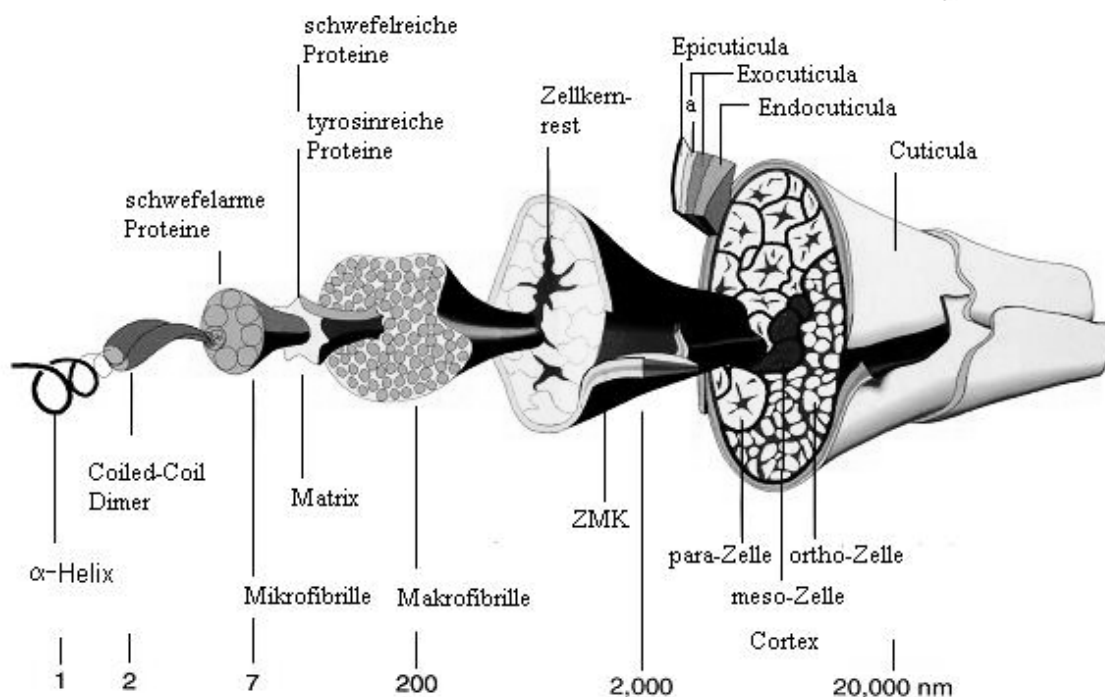


Abb. 7: Schematische Darstellung der Hierarchie einer feinen Merinowollfaser nach CSIRO [40]

Die Cortexzelle besitzt einen Durchmesser von etwa $6\mu\text{m}$ und ist ca. $100\mu\text{m}$ lang. Die Cortexzellen enthalten die Makrofibrillen. Ihr Durchmesser beträgt 200 bis 300nm. Die Makrofibrillen enthalten ihrerseits fibrilläre Strukturen, die als Mikrofibrillen oder auch Intermediärfilamente bezeichnet werden. Eine Makrofibrille enthält bis zu 900 solcher 10nm dicken Mikrofibrillen. Der Aufbau der Mikrofibrillen ist in Abb. 8 dargestellt und zeigt, dass die Wollstruktur letztendlich auf ein Coiled-Coil Dimer als Basis-Einheit reduziert werden kann. Dieses bildet durch Assoziation aufgrund verschiedener, lateralen Wechselwirkungen größere Einheiten (Protofilament, Protofibrille) bis hin zum rund 10nm starken Keratinintermediärfilament (KIF), welches letztendlich aus 16 Heterodimeren besteht.

Coiled-Coil-Dimer

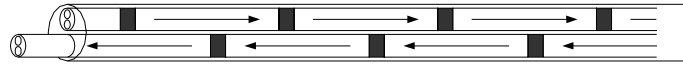
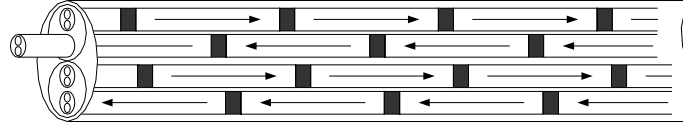
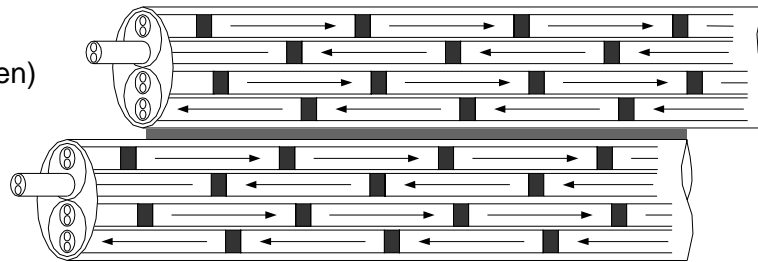
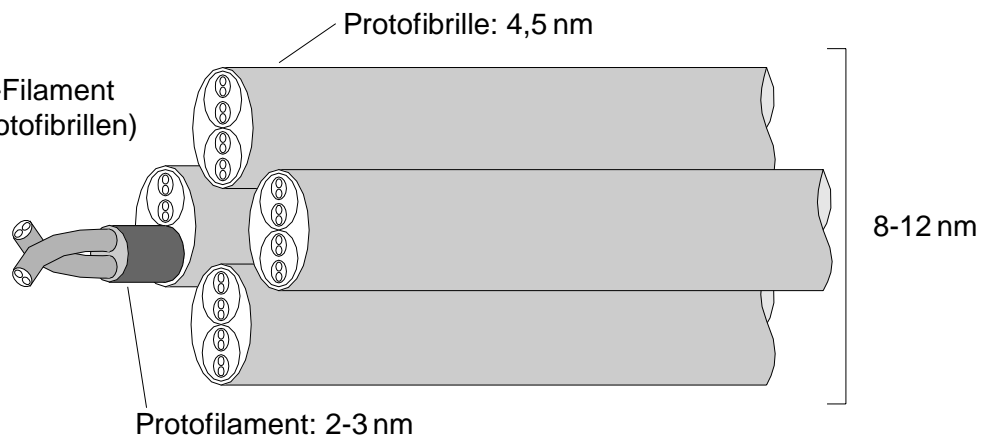
Protofilament
(Tetramer)Protofibrille
(Octamer)Halbfilament
(2 Protofibrillen)10-nm-Filament
(≥2 Protofibrillen)

Abb. 8: Modell für die Anordnung der Keratinmoleküle in der Mikrofibrille [38]. Die Pfeilspitzen deuten vom N- in Richtung des C-Terminus der Proteinkette.

Das in Abb. 8 als Ausgangspunkt dargestellte Coiled-Coil-Dimer besteht als Heterodimer aus zwei umeinander gewundenen Proteinketten. Die Bindungen zwischen den beiden Einzelsträngen resultieren aus den hydrophoben Effekten der nichtpolaren Seitenketten sowie aus ionischen Wechselwirkungen zwischen kationischen und anionischen Seitenketten.

2.3.2 Chemischer Aufbau der Wolle

Wasserfreie Wolle besteht zu 97% aus Proteinen, den restlichen Anteil machen strukturelle Lipide (2%), Mineralsalze, Nukleinsäuren und Kohlenhydrate (zusammen 1%) aus. Die Elementzusammensetzung von Wolle ist für Proteine bis auf den Schwefelanteil von 3,5% charakteristisch [38].

Dieser ungewöhnlich hohe Schwefelanteil erklärt sich aus dem hohen Gehalt an der Aminosäure Cystin, die zwei Schwefelatome in einer Disulfidbrücke enthält. Die Disulfidbrücken sind hauptsächlich für die hohe Stabilität der Wollfaser verantwortlich, die sich in einer hohen Nasszugkraft und weitgehender Unlöslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln bemerkbar macht [38]. Einen weiteren stabilisierenden Effekt bewirken Isodipeptidbindungen und elektrostatische Wechselwirkungen zwischen kationischen und anionischen Gruppen der Seitenketten, die den amphoteren Charakter der Wolle bedingen. In Abb. 9 sind die kovalenten, ionischen und hydrophoben Wechselwirkungen zwischen zwei Proteinketten schematisch wiedergegeben.

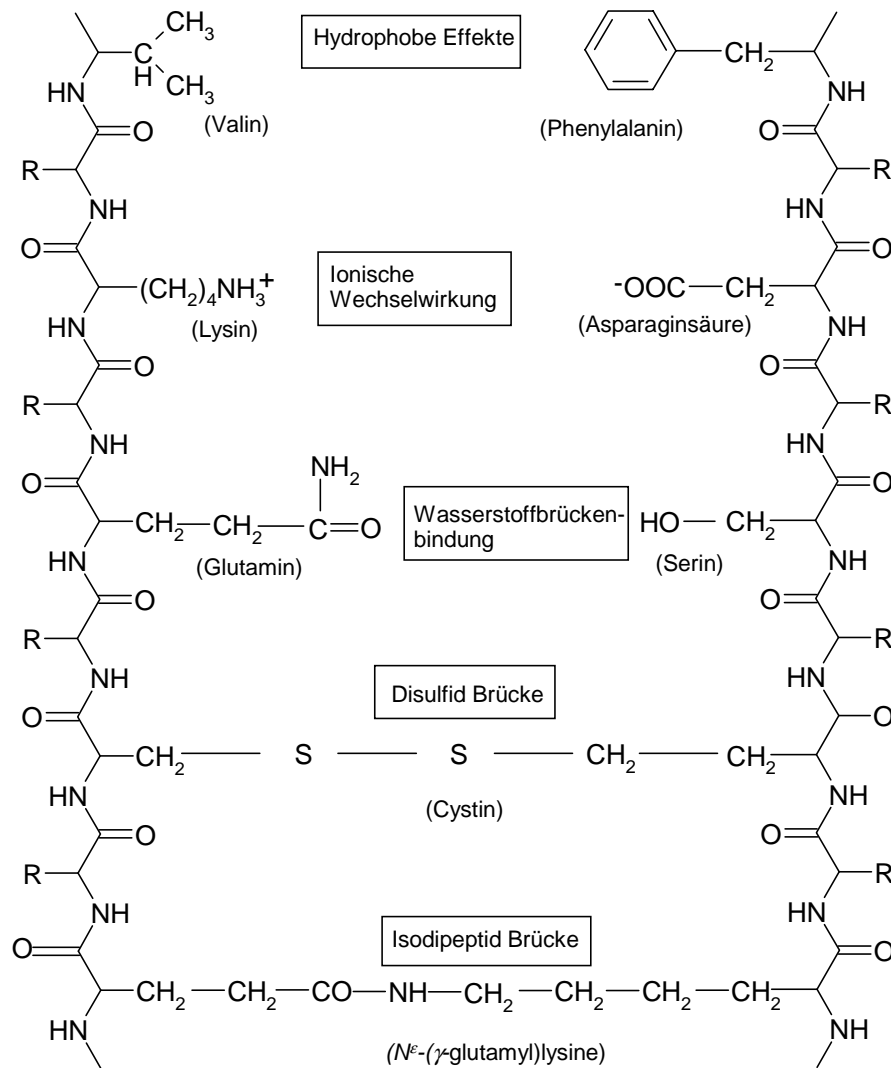


Abb. 9: Schematische Darstellung der kovalenten Bindungen, sowie der ionischen Wechselwirkungen und der hydrophoben Effekte zwischen zwei Proteinketten [39]

Wolle enthält aufgrund ihrer Zusammensetzung aus 24 verschiedenen Aminosäuren sowohl basische als auch saure Gruppen an den Kettenenden sowie in den Seitenketten. Somit kann sie Säuren und Basen binden. Wolle ist ein Polyampholyt mit einem isoelektrischen Punkt bei pH 4,9. Die Reaktion mit starken Säuren führt zur fortschreitenden Umwandlung von Carboxylatgruppen in Carboxylgruppen, während unter Einwirkung von Alkalien protonierte Amino- (Endgruppen und Lysin) oder Guanidinogruppen (Arginin) in den ungeladenen Zustand überführt werden. Tab. 3 zeigt die Aminosäurezusammensetzung von feiner Merinowolle.

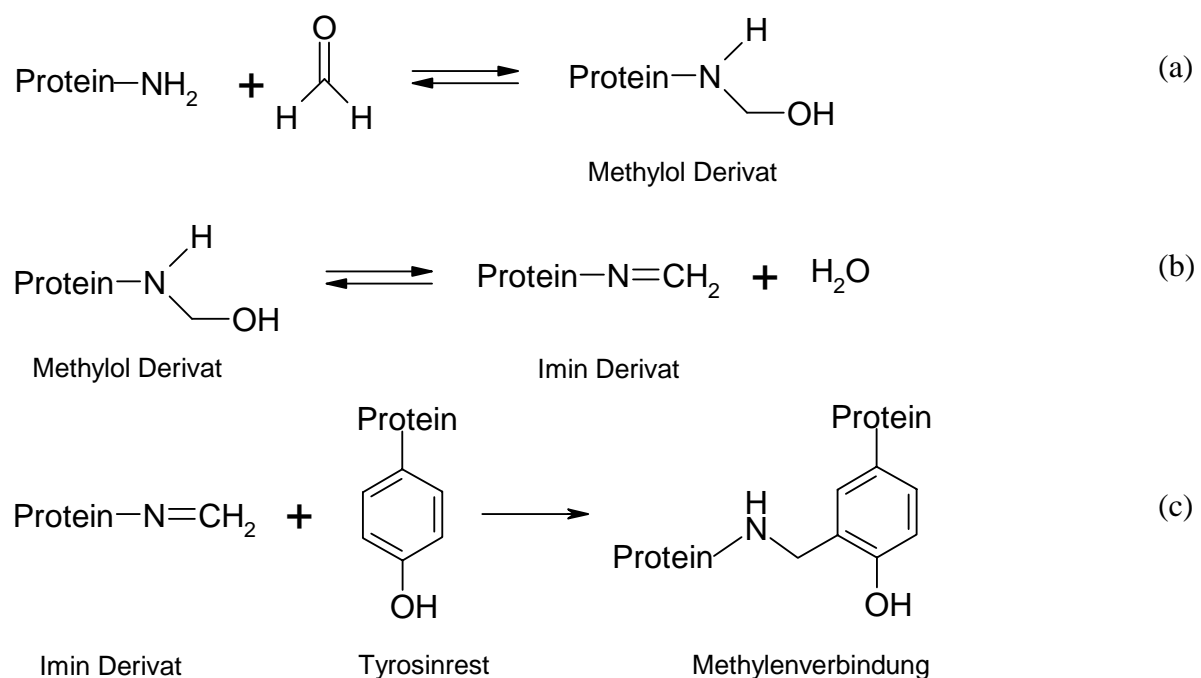
Tab. 3: Aminosäurezusammensetzung von feiner Merinowolle [38]

Gruppe	Name	Konzentration [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]
„saure“ Aminosäuren und ihre ω -Amide	Asparaginsäure	200
	Glutaminsäure	600
	Asparagin	360
	Glutamin	450
„basische“ Aminosäuren sowie Tryptophan	Arginin	600
	Lysin	250
	Histidin	80
	Tryptophan	40
Aminosäuren mit Hydroxylgruppen in der Seitenkette	Serin	900
	Threonin	570
	Tyrosin	350
schwefelhaltige Aminosäuren	Cystein	10
	Thiocystein	5
	Cysteinsäure	10
	Cystin	460
	Lanthionin	5
	Methionin	50
Aminosäuren ohne Reaktivgruppen in der Seitengruppe	Glycin	760
	Alanin	470
	Valin	490
	Prolin	520
	Leucin	680
	Isoleucin	270
	Phenylalanin	260

Übermäßige Zufuhr von Säuren führt zur Hydrolyse der Peptidbindung der Wollproteine und zur Freisetzung der beteiligten Aminosäuren, was man sich in der Aminosäureanalytik zunutze macht. Dabei werden einige Aminosäuren chemisch verändert: Asparagin und Glutamin werden zu den freien Säuren desamidiert, Tryptophan wird zerstört. Die Behandlung mit starken Alkalien führt zur Zersetzung der Wolle. Dabei werden neben den Peptidbindungen auch die Seitengruppen abgebaut.

2.3.3 Reaktionsfähigkeit der Aldehyde gegenüber Polypeptiden und Proteinen

In der Literatur sind viele Studien zu den Reaktionen von Aldehyden, insbesondere zu Formaldehyd beschrieben. Die ersten können auf den Beginn des 20. Jahrhunderts datiert werden, wo begonnen wurde, Formaldehyd zur Eigenschaftverbesserung von Wolle einzusetzen [44]. Bis in die 1970er Jahre wurde Formaldehyd als Wollschutzmittel beim Färben im Hochtemperaturbereich verwendet, um hydrolyseempfindliche Gruppen der Wolle durch Anlagerung und Vernetzung zu blockieren [45]. Diese Vernetzungsreaktion des Formaldehyds mit Proteinen war Untersuchungsgegenstand intensiver Studien, die im Wesentlichen an Aminosäuren und löslichen Peptiden durchgeführt wurden [47]-[50]. Es konnte gezeigt werden, dass Formaldehyd zuerst bevorzugt mit den Amino- und den Thiolgruppen unter Bildung von Methylolverbindungen reagiert. Im Fall der Reaktion mit den primären Aminogruppen entsteht gemäß Schema 2 durch partielle Kondensation ein Imin, auch Schiff'sche Base genannt (a, b).



Schema 2: Reaktionmechanismus der Bindung von Formaldehyd an Proteine [46]

Das Imin kann mit Glutamin-, Asparagin-, Tryptophan-, Histidin-, Arginin-, Cystein- und Tyrosinresten reagieren und Netzbrücken (Methylenbrücken) ausbilden. Diese Reaktionsprodukte konnten inzwischen mittels NMR und HPLC-MS aufgeklärt werden [46][51][52]. Die Bildung von Methylol und Imin ist reversibel und schwer zu bestimmen [46]. So hängt das Reaktionsgleichgewicht zwischen Methylolverbindung und Schiff'scher Base neben der Form-

aldehydkonzentration und dem pH-Wert auch von der Aminosäuresequenz des Peptides ab. Es wurden neben Methylolderivaten des Lysins auch Methylolverbindungen der Aminosäuren Cystein, Histidin, Arginin und Tryptophan nachgewiesen. Dabei wurden 3 bis 22% dieser Aminosäuren durch Formaldehyd in die entsprechenden Methylolderivaten umgewandelt [46]. Durch die Fähigkeit zur Selbstkondensation können neben Methylenbrücken auch Oxymethylen-Verbindungen in die Proteine eingeführt werden [50].

Die genannten Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde an Aminosäuren sowie löslichen Peptiden und Proteinen vorgenommen [35][46]-[51]. Die Bestimmung der Reaktionsorte in der Wolle hat sich als sehr schwierig erwiesen [35]. Die Reaktionsprodukte zwischen Formaldehyd und Aminosäurerest sind hydrolyselabil und werden während der sauren Hydrolyse der Wollproteine zu Aminosäuren zerstört. Eine Ausnahme bilden Tyrosinderivate, die sich bei hohen Formaldehydkonzentrationen bilden [53]. Der enzymatische Abbau der Wolle zu Aminosäuren ist durch die eingeführten Methylenbrücken nur begrenzt möglich und führt nicht zu quantitativen Ergebnissen [54]. Dies macht eine quantitative Isolierung der Reaktionsprodukte nach Formaldehydbehandlung der Wolle unmöglich. Trotzdem konnten einige Modifikationen der Aminosäuren im sauren Hydolysat nachgewiesen werden. Eines dieser Derivate ist N-Methyllysin [55]. Dieses unerwartete Produkt wird vermutlich in einer reduktiven Methylierung [56] vom Eschweiler-Typ gebildet. Nach Behandlung der Wolle mit ^{14}C -markiertem Formaldehyd konnten Caldwell und Milligan die radioaktiven Reaktionsprodukte N,N-Methyloldilysin und N-Methylolglutamin isolieren [57].

2.4 Analytik der Wollproteine im Hinblick auf kovalente Bindungen mit Formaldehyd

Die Reaktion von Formaldehyd mit Proteinen der Wolle führt neben hydrolyselabilen auch zu hydrolysestabilen Verbindungen, die mit den im Folgenden aufgeführten Methoden nachgewiesen werden können.

Serienuntersuchungen, wie sie für diese Arbeit notwendig waren, machen aufwändige Methoden, die eine Isolierung der Reaktionsprodukte zum Ziel haben, wenig sinnvoll. Auch über die Anwendung indirekter Methoden, die sich auch bei großem Probenaufkommen durchführen lassen, sind Aussagen sowohl über die Stabilität der Bindung als auch über Bindungsstellen sowie über den morphologischen Bindungsort in der Wollfaser möglich. So lässt sich die Vernetzung der Wollproteine über die Herabsetzung der Löslichkeit nachweisen. Durch Quantifizierung der Aminosäurereste, die nicht mit Aldehyden reagiert haben, können Aussagen über die Reaktivität der Aminosäurereste und die Stabilität der gebildeten Formaldehydderivate gemacht werden.

2.4.1 Löslichkeitstests

Eine Proteinvernetzung lässt sich sowohl durch die Abnahme der Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL) aufzeigen als auch über die Extraktion und Fraktionierung der Proteine mittels SDS-PAGE (Sodiumdodecylsulfate Polyacrylamide Gelelectrophoresis), die gleichzeitig auch den morphologischen Vernetzungsort anzeigt. Mittels HBL und elektrophoretischer Analyse werden die Proteine des Cortex und der Exocuticula erfasst. Eine Vernetzung der Nichtkeratine (Endocuticula, intermakrofibrillärer Zement, Medullaproteine) kann durch die Abnahme der enzymatischen Abbaubarkeit z. B. mit dem Enzymgemisch Pronase bestimmt werden.

2.4.1.1 Harnstoffbisulfitlöslichkeit

Die Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL) (IWTO-Norm 11-66) ist eine empfindliche Prüfmethode, die zum Nachweis der Modifizierung des Wollproteins in der textilen Schadensanalyse routinemäßig eingesetzt wird. Durch Bisulfit werden unter milden, denaturierenden Bedingungen (pH 7, 65°C) Disulfitbindungen spezifisch gespalten, ohne dass Peptidbindungen hydrolysiert werden. Die Herabsetzung der Löslichkeit kann im Wesentlichen auf die

Einführung stabiler Netzbrücken in die Wolle zurückgeführt werden. Aber auch das Vorliegen sperriger Reaktionsprodukte führt zu einer Abnahme der Harnstoffbisulfidlöslichkeit [35].

2.4.1.2 SDS-Polyacrylamid-Elektrophorese

Die elektrophoretische Analyse (SDS-PAGE) der Wollproteine basiert, wie die HBL, auf einer reduktiven Extraktion der Wollproteine in einem denaturierenden Puffersystem. Die Reduktion der Wollproteine mit DTE (Dithioerythrol) ist unter den gewählten Bedingungen deutlich intensiver als die Bestimmung der HBL. Sperrige, gebundene Gruppen, wie z. B. Farbstoffe, führen nicht zu einer Abnahme der Extrahierbarkeit der Proteine [58]. Durch textile Nassveredlungsprozesse entstandene Veränderungen des Wollproteins lassen sich mittels dieser Methode systematisch erfassen [58]. Die elektrophoretische Fraktionierung (SDS-PAGE) der extrahierten Wollproteine führt zu einem wollspezifischen Bandenmuster, deren Proteingruppen sich auf die chemisch-morphologischen Komponenten des Fasercortex zurückführen lassen (Abb. 10). Eine Abnahme der Löslichkeit zeigt sich in einer verminderten Intensität der Proteinbanden, die abhängig vom Reaktionsort in der Faser auf einzelne Proteingruppen beschränkt sein kann. Die Elektrophorese ist in besonderer Weise geeignet, Veränderungen der Cortexproteine durch Vernetzung zu zeigen [58].

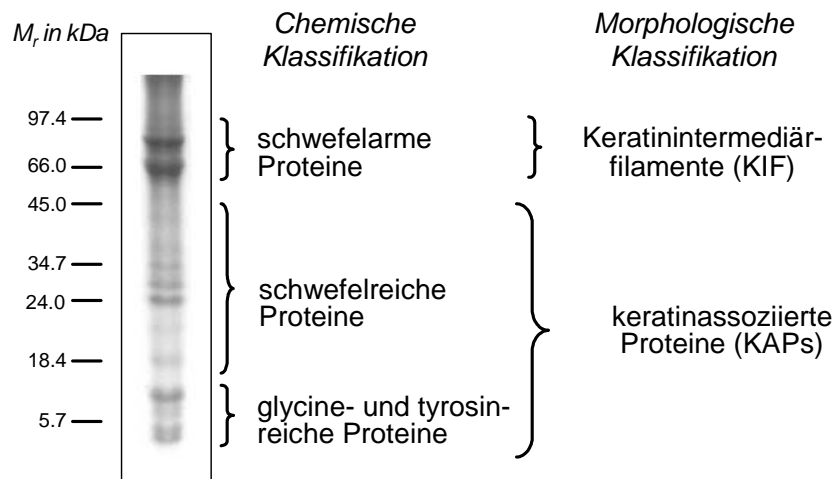


Abb. 10: Elektrophoretisches Proteintrennungsmuster (SDS-PAGE) von Wolle und die Korrelation der Proteingruppen zu den chemisch-morphologischen Komponenten des Cortex [59]

2.4.1.3 Pronaselöslichkeit der Wollproteine

Pronase ist ein aus *Streptomyces griseus* isoliertes Gemisch von verschiedenen Endo- und Exopeptidasen. Die Behandlung von Keratinfasern mit diesen eiweißspaltenden Enzymen führt zur Freisetzung des so genannten nicht-keratinischen Fasermaterial.

In Abwesenheit von cystinbrückenspaltenden Reduktionsmitteln baut Pronase nur cystinarme Proteine der Endocuticula, des intermakrofibrillären Zementes sowie Proteine aus den Zellkernresten und der Medulla ab (Pronaselöslichkeit von unbehandelter Wolle ca. 20% des Wollproteins [60][61]). Diese Proteine werden bei den oben genannten Analysenverfahren (HBL, SDS-PAGE) nicht erfasst. Durch die Bestimmung der Pronaselöslichkeit lässt sich somit der nichtkeratinische Anteil der Wollfaser bestimmen. Eine aldehydinduzierte Vernetzung der Endocuticulaproteine, die beim Eindiffundieren von Aldehyden als erstes erreicht werden, reduziert die enzymatische Abbaubarkeit dieser Bereiche genauso wie die der anderen nicht-keratinischen Bereiche.

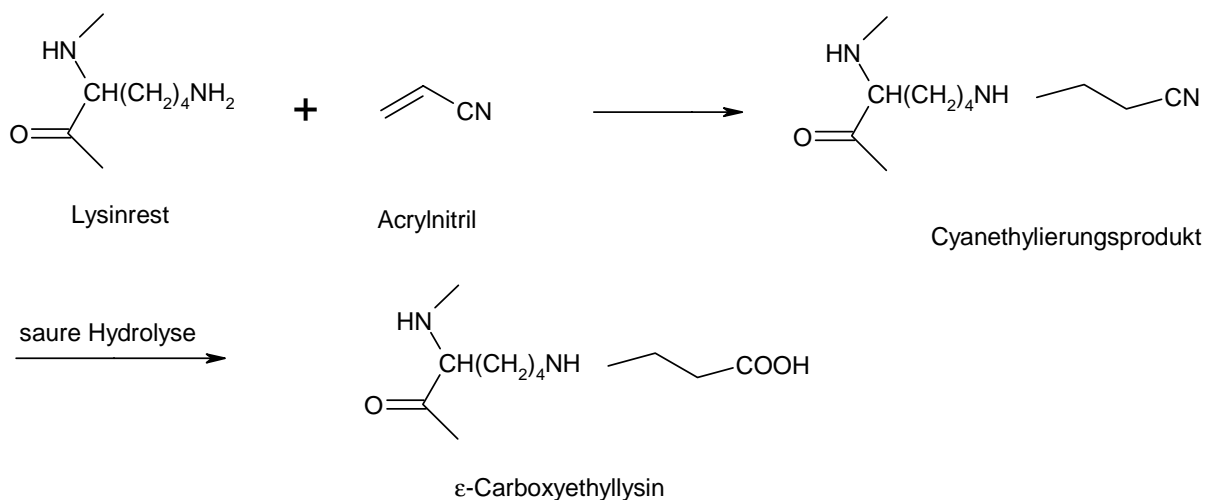
2.4.2 Indirekte Bestimmung der mit Formaldehyd reagierenden Aminosäureresten in der Wolle

Sowohl die Methylol- als auch die Methylenderivate der Wollproteine sind mehr oder weniger säurelabil und lassen sich mit Hilfe der üblichen hydrolytischen Methoden (saure Totalhydrolyse, enzymatische Totalhydrolyse) nicht quantitativ bestimmen. In dieser Arbeit wurden gesonderte Methoden für die Aminosäuren Lysin, Tyrosin und Tryptophan zur Bestimmung der Reaktion mit Formaldehyd herangezogen.

2.4.2.1 Lysin

Eine Schlüsselrolle bei der Reaktion von Formaldehyd mit Proteinen und der Ausbildung von Methylenbrücken hat die ϵ -Aminogruppe des Lysins (Schema 2) [46]. Nach Formaldehydexposition entstandene Lysinderivate werden bei der sauren Hydrolyse zerstört. In der Literatur finden sich zahlreiche Methoden zur indirekten Bestimmung säurelabiler Lysinderivate. Bei allen diesen Methoden werden die frei vorliegenden ϵ -NH₂ Gruppen des Lysins säurestabil blockiert. Durch nachfolgende salzsaure Hydrolyse kann säurelabil derivatisiertes Lysin freigesetzt und durch eine Aminosäureanalyse (ASA) bestimmt werden. Für die Wolle wird die indirekte Bestimmung von „gebundenem“ Lysin mittels 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol (Sanger-Reagenz, FDNB) beschrieben [62]. Aufgrund des kompakten morphologischen

Aufbaus der Wolle und der damit verbundenen schlechten Zugänglichkeit für das Reagenz reagiert FDNB nicht quantitativ mit allen frei vorliegenden primären Aminogruppen des Lysins [35]. Eine geeignete indirekte Methode zur Bestimmung von „gebundenem“ Lysin besteht in der Cyanethylierung der frei vorliegenden ϵ -Aminogruppe des Lysins mit Acrylnitril (Schema 3). Acrylnitril ist ein sehr kleines Molekül und erhöht bei kompakt aufgebauten Substraten wie den Keratinfasern die Möglichkeit einer quantitativen Blockierung der freien ϵ -Aminogruppe des Lysins. Die Cyanethylierung wurde erfolgreich zur Bestimmung von N^ϵ -(γ -Glutamyl)-lysin und N^ϵ -(β -Asparagyl)-lysin (Isodi-peptide) in erhitzter und gealterter Wolle sowie in der Endocuticula eingesetzt [63][64].



Schema 3: Cyanethylierung der ϵ -Aminogruppe des Lysins

2.4.2.2 Tyrosin

Alternativ zur salzsauren Totalhydrolyse lässt sich Tyrosin mit Hilfe eines colorimetrischen Verfahrens quantifizieren. Die verschiedenen colorimetrischen Methoden zur Bestimmung von Phenolen lassen sich gut auf den phenolischen Rest des Tyrosins übertragen. In dieser Arbeit wurde die Methode von Ceriotti und Spandrio [65] angewendet, bei der mit 9 M Schwefelsäure hydrolysiert wird und als chromophorbildendes Reagenz 1-Nitroso-2-naphthol eingesetzt wird. In der Literatur [66] wird beschrieben, dass diese Analyse-methode nur bei vollständiger Derivatisierung beider ortho-Positionen im Phenolring Unterschiede zu unbehandelten Proben aufzeigt, d. h. dass mono-ortho-substituierte Tyrosinreste sich nicht von underivatisierten Tyrosinresten unterscheiden. In Abb. 11 sind alle möglichen Methylderivate der Tyrosinseitenkette dargestellt.

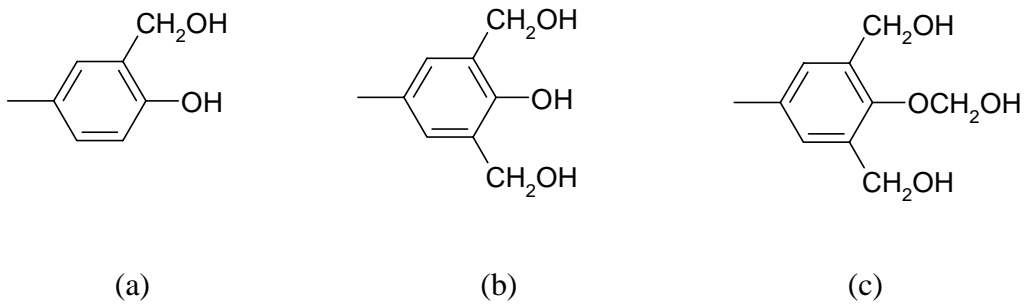
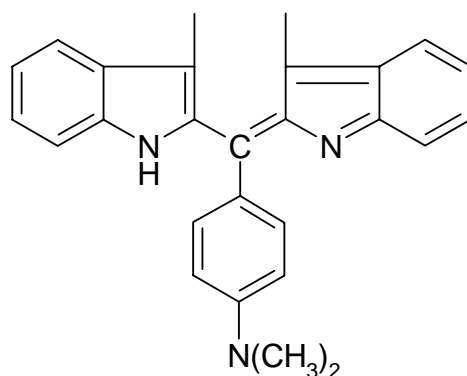


Abb. 11: Mono-methylol-Verbindung (a), Di-methylol- (b) und Tri-methylol-Verbindung (c) der Tyrosinreste im Wollprotein nach [66]

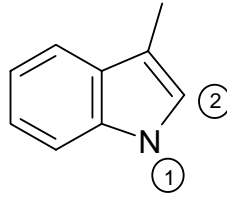
2.4.2.3 Tryptophan

Die Aminosäure Tryptophan (Trp) weist, neben einer hohen Oxidationsempfindlichkeit [67]-[70] eine hohe Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbonylen auf [71]. Tryptophan wird während der sauren Totalhydrolyse mit HCl zerstört.

Eine gängige, für die Wollproteine anwendbare Methode zur Tryptophananalytik ist die Methode von Cegarra und Gacén [72]. In dieser Arbeit wurde eine Weiterentwicklung von Schäfer [73] angewendet, bei der nach einer Hydrolyse in 9M Schwefelsäure mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd umgesetzt wird. Das sich bildende Chromophor wird aus 2 Molekülen Tryptophan und einem Molekül 4-Dimethylaminobenzaldehyd gebildet und besitzt nach Friedman [74] folgende Struktur:



Tryptophan besitzt am Indolringsystem zwei Positionen, die eine Methylolverbindung mit Formaldehyd ausbilden können.



Neben der Position 2 des Indolrings, die bei der Reaktion mit 4-Dimethylaminobenzaldehyd zum Chromophor führt, ist der Indolstickstoff (Position 1) nucleophil genug, um mit Aldehyden zu reagieren [75]. Sobald eine dieser Positionen durch Formaldehyd blockiert ist, kann sich der Chromophor nicht mehr bilden. Aus der photometrischen Bestimmung lässt sich der an Tryptophan gebundene Formaldehyd bestimmen.

3 Problemstellung

Untersuchungen aus der Praxis zeigen, dass Formaldehyd aus der Innraumluft durch Wolle aufgenommen wird. Durch Absenkung der Raumluftkonzentration unter den BGA-Richtwert ist somit eine Sanierung dieser Räume möglich. Aus der Wollchemie ist bekannt, dass Wollproteine eine Bindung mit Formaldehyd eingehen. Die in der Literatur beschriebenen Reaktionen von Wollproteinen mit Formaldehyd basieren auf Reaktionen in wässriger Lösung.

In dieser Arbeit soll die Aufnahme und Reaktion von Wolle mit gasförmigem Formaldehyd systematisch untersucht werden. Dabei werden folgende Untersuchungsschwerpunkte gesetzt:

- Unter statischen Bedingungen soll eine Sorptionsisotherme aufgenommen werden, und die Messpunkte mit einer mathematischen Gleichung beschrieben werden. Aus der Form der Isotherme lassen sich erste Rückschlüsse auf die Bindungsverhältnisse in der Wolle ziehen.
- Die Untersuchung des Desorptionsverhaltens bei verschiedenen rel. Feuchten und Temperaturen soll Aufschluss über ein mögliches Rückhaltevermögen der Wolle geben.
- Der Einfluss interner Parameter wie pH-Wert, Färbung und Verarbeitung der Wolle sowie externer Parameter wie rel. Feuchte und Temperatur auf die Sorptionskinetik der Wolle soll untersucht werden.
- Der Einfluss oben genannter interner und externer Parameter auf die Bildung stabiler Formaldehydderivate in der Wollfaser soll ermittelt werden.
- Mit Hilfe geeigneter Analysemethoden für einzelne formaldehydreaktive Aminosäuren soll geklärt werden, ob und in welchem Umfang unter raumklimatischen Bedingungen stabile Derivate mit Formaldehyd gebildet werden.
- Neben Formaldehyd soll die prinzipielle Aufnahme weiterer Aldehyde durch Wolle untersucht werden. Hierbei sollen sowohl aliphatische als auch ungesättigte und bifunktionelle Aldehyde zum Einsatz kommen.
- An Toluol als Beispiel eines sehr häufig in hohen Konzentrationen in der Raumluft auftretenden Schadstoffes soll die Sorptionsfähigkeit der Wolle an proteinunreaktiven Substanzen analysiert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der eingesetzten Wollmaterialien und der zu prüfenden Luftschadstoffe

Der vorgelegten Arbeit liegt eine Auswahl aus der Vielzahl der möglichen Schadstoffe zugrunde. Bei dieser Auswahl wurden sowohl proteinreaktive Stoffe (Aldehyde) als auch nicht proteinbindende Substanzen berücksichtigt.

In Anbetracht der großen Bedeutung von Formaldehyd als Innenraumschadstoff wurden die Untersuchungen mit Aldehyden schwerpunktmäßig mit Formaldehyd durchgeführt. Für die Prüfung der prinzipiellen Bindungsfähigkeit anderer Aldehyde wurden sowohl langkettige, aromatische, ungesättigte und bifunktionelle Aldehyde berücksichtigt. Als Beispiel für eine besonders häufig in der Innenraumluft identifizierten organischen Verbindung wurde die Aufnahme von Toluol durch Wolle untersucht.

Bei der Auswahl der Wollmaterialien wurde berücksichtigt, dass sowohl unterschiedliche Verarbeitungsformen (Nadelvlies, Filz, Gewebe), als auch verschiedene Formen der Vorbehandlung der Wolle (Färbung, pH-Wert) eine Rolle bei der Schadstoffsorption spielen können. Für die Standardprüfungen wurde ein unbehandeltes Nadelvlies eingesetzt.

4.2 Messkammer und Versuchsbedingungen für die statische Exposition von Wolle mit Luftschadstoffen

Um die Aufnahmefähigkeit der Wolle für Aldehyde aus dem Gasraum prüfen zu können, müssen Gasraummessungen in einer Messkammer mit definiertem Volumen und definierten Randbedingungen vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde eine statische Prüfkammer verwendet, die erstmals von Schroen eingesetzt wurde [76]. Sie ist in Abb. 12 schematisch dargestellt. Die Messkammer besteht aus einem Glas-Erlenmeyerkolben mit einem Gesamtvolumen von ca. 2,5L. Sie ist mit einem Gaseinleitungsrohr und einem Gasauslass versehen,

die jeweils mit einem Hahn reguliert werden können. Am Gaseinleitungsrohr ist die zu begasende Wolle mittels eines dünnen Teflonfadens befestigt.

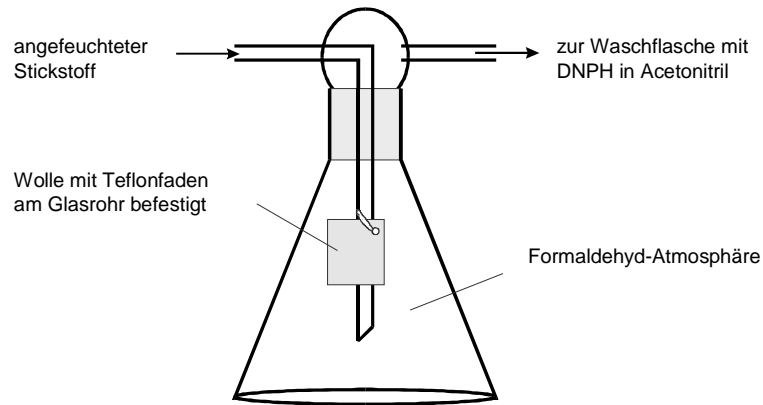


Abb. 12: Skizze der Messkammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kammer um eine Konditionierungseinrichtung zur genauen Einstellung der rel. Feuchte erweitert. Um eine Formaldehydatmosphäre bestimmter Konzentration herzustellen, wurde eine definierte Menge wässriger Formaldehyd-Lösung (37-prozentig) in den Messraum gegeben. Die beiden Hähne am Gasein- und Gasauslass wurden geschlossen, und es entstand ein statisch geschlossenes System. Um einen schnellst möglichen Übergang des Formaldehyds in den Gasraum zu gewährleisten, wurde der Erlenmeyer mit einem Föhn erwärmt, bis alle Flüssigkeit verdampft war. Zur Bestimmung des Formaldehyds im Gasraum (Leerwertbestimmung bzw. nach Exposition der Wolle) wurde der Gasinhalt mittels einer Pumpe aus der Messkammer entfernt. Um einen Unterdruck während des Pumpvorgangs in der Messkammer zu vermeiden, wurde entsprechend der eingestellten rel. Feuchte, Stickstoff durch eine mit gesättigter Salzlösung gefüllten Waschflasche nachgeführt. So wird während des Pumpvorgangs und auch für anschließende Desorptionsmessungen eine konstante rel. Feuchte gewährleistet.

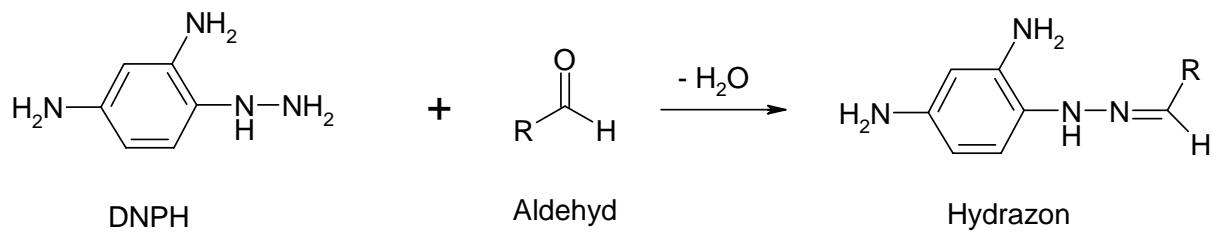
Die Expositionen wurden bei verschiedenen rel. Feuchten durchgeführt. Dazu wurde eine definierte wässrige Formaldehydlösung in die mit trockenem Stickstoff geflutete Messkammer gegeben, sodass sowohl die gewünschte Formaldehydkonzentration als auch die entsprechende rel. Feuchte eingestellt war. Die zur Exposition eingesetzte Wolle wurde durch Lagerung über entsprechend gesättigten Salzlösungen auf die notwendige rel. Feuchte (30%,

56%, 75% und 90%) vorkonditioniert. Die Versuche wurden bei konstanter Temperatur von 22°C durchgeführt. Die Prüfkammer wurde mit 1g Wolle beladen.

Zur Exposition der Wolle wurden Formaldehydkonzentrationen zwischen 3 und 100µmol bezogen auf das Kammervolumen von 2,5L eingesetzt. Diese Formaldehydmenge entspricht einer Exposition zwischen 30 und 1000ppm (36 bis 1200mg·m⁻³) und damit einer bis zu 10.000-fachen Konzentration bezogen auf den Richtwert von 0,1ppm (125µg·m⁻³ = 4,2nmol·L⁻¹) Raumluft. Diese bezogen auf die Raumluftsituation hohen Konzentrationen sind notwendig, um einen analytischen Nachweis der Formaldehydbindung im Wollprotein vornehmen zu können. Der überwiegende Teil der in der Literatur hierzu beschriebenen Arbeiten bezieht sich auf die Sorption von Formaldehyd aus wässrigen Lösung [46][66][78]. In den beschriebenen Arbeiten wird Formaldehyd in der Regel in deutlichem Überschuss zugesetzt (Metz et al.: 50-facher Überschuss bezogen auf die Peptidkonzentration [46]; Reddie et al.: 0,7 bis 12,5 mol·L⁻¹ [66]).

Andere Autoren untersuchen die Sorption von Formaldehyd aus der Gasphase durch verschiedene Fasern. Sie setzen Gasphasenkonzentrationen von 1,4 bis 200µmol·L⁻¹ [24] ein. Diese Untersuchungen beschränken sich allerdings auf die mathematische Beschreibung des physikalischen Absorptionsverhaltens bei verschiedenen rel. Feuchten und Formaldehydkonzentrationen, ohne Berücksichtigung der spezifischen Eigenschaften der Wolle als Proteinfaser. Um ein möglichst vollständiges Bild der Sorptionsvorgänge im Bezug auf die physikalisch-chemischen Größen wie Kinetik und Gleichgewicht, aber auch auf die zu erwartenden neuen chemischen Bindungen zu erhalten, wurde in der durchgeführten Arbeit in einem Konzentrationsbereich gearbeitet, der sowohl eine mathematische Beschreibung der Sorptionsvorgänge als auch den Nachweis der chemischen Reaktionen mit den Wollproteinen erlaubt.

Nach Exposition wurde die Restkonzentration der Aldehyde in der Prüfkammer chromatographisch mittels HPLC nach Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH) ermittelt [77]. Diese Methode eignet sich für Aldehyde bis zu einer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen, und es können auch Aldehydgemische aufgetrennt und quantifiziert werden. Die zugrunde liegende Reaktionsgleichung ist in Schema 4 wiedergegeben.



Schema 4: Derivatisierung von Aldehyden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH)

4.2.1 Prüfung von Wandeffekten

Aldehyde sind sehr reaktiv und werden nicht nur von Wolle sorbiert, sondern auch an der Glaswand der Prüfkammer und am Befestigungsmaterial für die Wolle adsorbiert. An Wänden kondensiertes Wasser kann aufgrund der Wasserlöslichkeit des Formaldehyds als Sorbens dienen. Um diese Effekte zu prüfen, wurden $2\mu\text{mol}$ Formaldehyd in wässriger Lösung in die Messkammer gebracht und nach 24h der gesamte Kammerinhalt, wie oben beschrieben, bestimmt. Es zeigte sich, dass 100% des eingesetzten Formaldehyds wieder gefunden wird, wenn das Kammervolumen mit der sechsfachen Menge Stickstoff gespült wird. Mittels dieser Methode konnten alle spürbaren Adsorptionseffekte an der Wand ausgeschaltet werden.

4.2.2 Polymerisationseffekte

Bei der Versuchsdurchführung war zu beachten, dass Aldehyde polymerisieren können und damit die Versuchsdurchführung stören. Von Formaldehyd ist bekannt, dass er Paraformaldehyd bildet, wenn er aus wässriger Lösung eingedampft wird. Auch in Lösungen mit Konzentrationen über 37% tritt bei Raumtemperatur spontane Paraformaldehyd-Bildung auf [79]. Paraformaldehyd lässt sich durch Wärmezufuhr in monomeren Formaldehyd zurückführen [79]. Durch die oben beschriebene Föhn-Behandlung konnte gewährleistet werden, dass kein Paraformaldehyd in der Kammer vorlag.

4.3 Vergleich der Sorption von Formaldehyd an Polyester und Wolle

Wolle ist eine Proteinfaser mit einer komplexen morphologischen Verbundstruktur aus unterschiedlich zusammengesetzten Proteinen. Diese morphologische und chemische Struktur sollte sich auf die Sorptionseigenschaften insbesondere von proteinreaktiven Stoffen wie Formaldehyd auswirken. Im Folgenden werden die Sorptionseigenschaften eines Wollnadelvlieses denen eines Polyestervlieses gegenübergestellt.

Es wurde jeweils 1g Polyestervlies und 1g Wollvlies mit einer Expositionsmenge von 30 μ mol Formaldehyd bei 22°C und 56% rel. Feuchte 24h lang exponiert. Anschließend wurden die in Tab. 4 zusammengestellten Formaldehydkonzentrationen in der Kammer gemessen, und daraus die Sorptionskonzentrationen in den Faserproben berechnet.

Tab. 4: Vergleich der Verteilung von 30 μ mol Formaldehyd zwischen der Kammeratmosphäre und der Faserprobe nach 24h Exposition bei 22°C und 56% rel. Feuchte

Fasertyp	Kammer [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	Faserprobe [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Faserprobe [%]
Wolle	0,52	29,48	98,27
Polyester	22,26	7,74	25,80

Das Polyestervlies nimmt nur rund 26% des in der Atmosphäre befindlichen Formaldehyds auf, während das Wollvlies unter den gleichen Versuchsbedingungen bereits ca. 98% des Formaldehyds sorbiert hat.

In der Literatur wird beschrieben, dass Polyesterfasern ca. doppelt so schnell, andere hydrophobe Fasern aus Polyacrylnitril und Polyamid sogar rund 4-mal so schnell wie Wolle das Sorptionsgleichgewicht mit Formaldehyd erreichen [24]. Diese schnelle Gleichgewichtseinstellung bedeutet aber auch eine schnellere Formaldehydabgabe bei entsprechender Veränderung der Umgebungsbedingungen, z. B. durch Absenken der Formaldehydkonzentration in der Umgebungsatmosphäre.

Unter der Annahme, dass sowohl Sorption als auch Desorption des Formaldehyds über dieselbe Gleichgewichtsbeziehung voneinander abhängen, kann davon ausgegangen werden, dass 1g Polyester eine Konzentration von $22,3\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ Formaldehyd in der Versuchsatmosphäre braucht, um $7,7\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ in der Faser zu binden. Im Vergleich dazu nimmt 1g Wolle mindestens $29,5\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ Formaldehyd auf, wenn $0,5\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ Formaldehyd in der Versuchsatmosphäre verbleiben.

Diese Sorptionshypothese ist streng genommen nur auf die Sorption anzuwenden, da für die Desorption besonders bei der Wolle ausgeprägte Rückhalteeffekte zu berücksichtigen sind. Im folgendem Kapitel werden diese thermodynamischen Aspekte genauer untersucht.

4.4 Bestimmung der Sorptionsisotherme von Formaldehyd an Wolle

Um eine Sorptionsisotherme für die Formaldehydaufnahme von Wolle aufzunehmen, wurde 1g Nadelvlies bei 22°C und 56% rel. Feuchte wiederholt mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd exponiert. Nach jeweils 24h wurde die Formaldehydkonzentration in der Kammer bestimmt, bevor eine weitere Formaldehydgabe erfolgte.

Zur Darstellung der Isotherme wurde die Formaldehydkonzentration, die von der Wolle aufgenommen wurde, gegen die Formaldehydkonzentration, die sich bei Gleichgewicht in der Atmosphäre befindet, aufgetragen. In Abb. 13 ist die Isotherme für eine rel. Feuchte von 56% und einer Temperatur von 22°C nach 15 Formaldehydgaben dargestellt. Der Verlauf dieser Isotherme nähert sich im Rahmen des vorliegenden Experimentes keinem Grenzwert. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich hier um eine Freundlich-Isotherme handelt. Eine solche Isotherme entsteht z. B. wenn sich eine schnelle Physisorption und eine langsame Chemisorption überlagern.

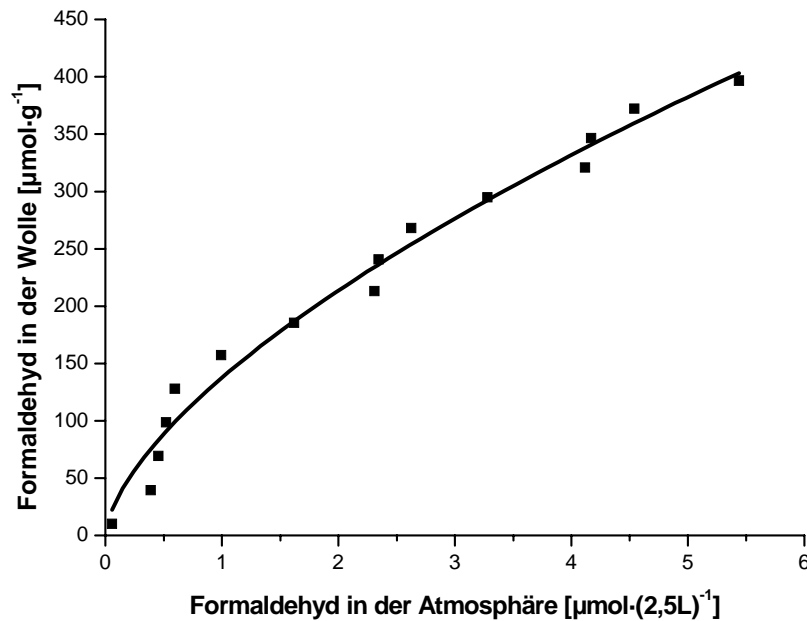


Abb. 13: Isotherme der Formaldehyd-Sorption eines Nadelvlieses aus Wolle

4.4.1 Beschreibung der Sorptionsisotherme

Die Beschreibung der Isotherme kann mit der Freundlich-Isothermen-Gleichung 13 durchgeführt werden.

$$C_{sorb} = K(C_{atm})^{\frac{1}{n}} \quad (13)$$

Wobei C_{sorb} die Formaldehydkonzentration in der Wolle, C_{atm} die Formaldehydkonzentration in der Atmosphäre, K der Verteilungskoeffizient und n ein stoffspezifischer Parameter ist.

Logarithmiert man diese Gleichung, ergibt sich Gl. 14.

$$\ln C_{sorb} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_{atm} \quad (14)$$

Durch Auftragung von $\ln C_{sorb}$ gegen $\ln C_{atm}$ und Durchführung einer lineare Regression wird die in Abb. 14 dargestellte Gerade erhalten. Für die größeren Konzentrationen ergibt sich eine gute Annäherung an die Regressionsgerade, die Abweichung der kleinen Konzentrationen von dieser Geraden macht sich im Korrelationskoeffizient R^2 von 0,98 bemerkbar.

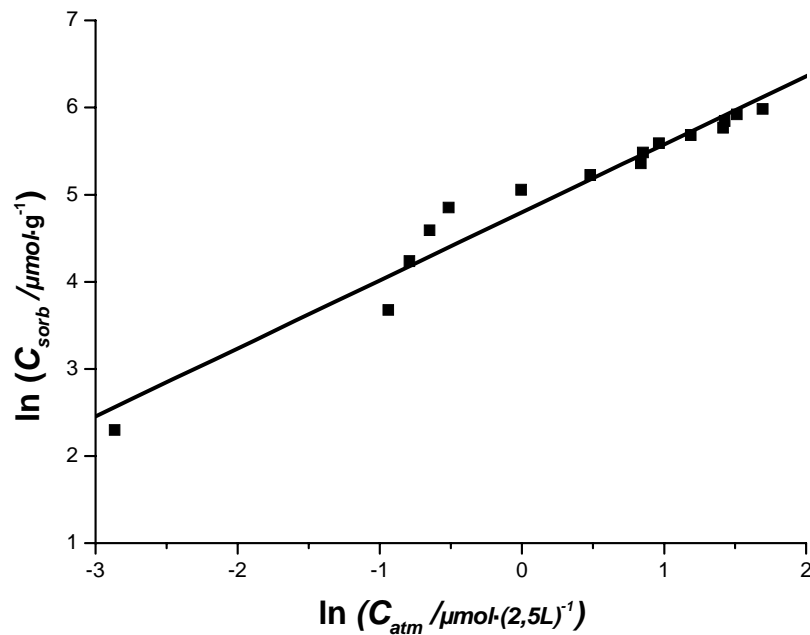


Abb. 14: Logarithmierte Freundlich-Gleichung: Es sind die logarithmierten Formaldehydkonzentrationen in der Wolle ($\ln C_{sorb}$) und der Atmosphäre ($\ln C_{atm}$) gegeneinander aufgetragen. Korrelationskoeffizient der linearen Regression: $R^2 = 0,98$

Aus der Steigung der Regressionsgerade ($1/n$) und dem Achsenabschnitt ($\ln K$) können die Koeffizienten dieser Freundlich-Isotherme berechnet werden.

Es ergeben sich folgende Werte: $K = 121,3$; $n = 1,281$.

Durch Einsetzen dieser Koeffizienten in Gl. 14 wird folgende Freundlich-Isotherme erhalten:

$$\ln C_{sorb} = \ln 121,3 + \frac{1}{1,281} \cdot \ln C_{atm} \quad (15)$$

Oder umgestellt und nach $\ln C_{atm}$ aufgelöst:

$$\ln C_{atm} = 1,281 \cdot (\ln C_{sorb} - \ln 121,3) \quad (16)$$

Diese Form der Isothermengleichung nach Freundlich erlaubt es, bei bekannter Formaldehydkonzentration in der Wollfaser die Formaldehydatmosphärenkonzentration zu berechnen, die im Gleichgewicht vorliegt.

4.4.2 Desorptionsverhalten von formaldehydkontaminierter Wolle

Der Kurvenverlauf in Abb. 13 macht keine Aussage über das Verhältnis von physi- und chemisorbiertem Formaldehyd. Durch Bestimmung von Desorptionswerten lässt sich eine Aussage über das Rückhaltevermögen der Wolle machen. Indirekt sind so Rückschlüsse über das Verhältnis von physi- und chemisorbierten Formaldehyd möglich.

Zu diesem Zweck wurde eine mit $29,49\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ Formaldehyd beladene Wollprobe in einer leeren Messkammer 24h bei 56% rel. Feuchte belassen und anschließend der aus der Wolle freigesetzte Formaldehyd bestimmt. Nach einer Desorptionsdauer von 24h wurden $0,17\mu\text{mol}$ Formaldehyd ermittelt. Dies entspricht 0,6% des Formaldehydgehalts der Wolle. Wird auf Basis der Freundlich-Isothermen-Gleichung 16 berechnet, wie hoch die Atmosphärenkonzentration in diesem Gleichgewicht ist, so ergibt sich mit $C_{\text{sorb}} = (29,49 - 0,17)\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1} = 29,32\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ folgender Wert:

$$C_{\text{atm}} = 0,16 \mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$$

Dieser Wert weicht nur 6% vom experimentell ermittelten Wert ab. Da aber möglicherweise die Desorption langsamer abläuft als die Sorption und somit kein Gleichgewicht nach 24h erreicht wird, wurde die Desorptionsdauer in einem weiteren Versuch auf vier Tage verlängert. Nach Exposition einer Wollprobe mit $40\mu\text{mol}$ Formaldehyd über 24h wurde eine Formaldehydaufnahme von $C_{\text{sorb}} = 39,55\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ gemessen. Bei der anschließenden Desorptionsmessung nach 96h wurde in der Messkammer eine Formaldehydkonzentration von $C_{\text{des}} = 0,12\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ gemessen. Wird mit Gl. 16 berechnet, wie hoch die Atmosphärenkonzentration im Gleichgewicht mit $C_{\text{sorb}} = (39,55 - 0,12)\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1} = 39,43\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ist, ergibt sich mit $C_{\text{ber}} = 0,24\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ eine fast doppelt so hohe Atmosphärenkonzentration in der Messkammer.

Der Unterschied zwischen berechnetem und gemessenem Wert erklärt sich dadurch, dass im Fall der Wolle sowohl Physisorption als auch Chemisorption stattfindet. Die physikalisch sorbierten Moleküle stehen nicht nur im Gleichgewicht mit dem in der Atmosphäre befindlichen Formaldehyd, sondern sie können auch mit unbesetzten chemisorptionsgeeigneten Proteingruppen reagieren und so dem Gleichgewicht entzogen werden. Je größer die Desorptionszeit ist, desto mehr Zeit hat die Wolle, den Formaldehyd chemisch zu binden. Um diesen Sachverhalt näher zu beleuchten wurde, in einem weiteren Versuch die Desorption

von Formaldehyd aus der Wolle nach Exposition mit einer hohen Formaldehydkonzentration untersucht. Hierzu wurde 1g Wollvlies 73,5h mit $202\mu\text{mol}$ Formaldehyd (22°C und 75% rel. Feuchte) exponiert. Nach Bestimmung der Sorptionskonzentration C_{sorb} wurde vier Mal jeweils über 24h desorbiert und die sich einstellenden Formaldehydkonzentrationen bestimmt. Folgende Messwerte für den Sorptionsprozess wurden dabei erhalten: $C_{sorb} = 199,05\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ und $C_{atm} = 2,95\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$.

In Tab. 5 sind die Desorptionskonzentrationen C_{des} der Versuchsatmosphäre, und die dazu gehörenden Formaldehydinhalte C_{sorb} der Wollproben den nach Gl. 16 berechneten Atmosphärenkonzentrationen C_{ber} gegenübergestellt.

Tab. 5: Gegenüberstellung der gemessenen Formaldehydkonzentrationen C_{des} nach vier Desorptionsschritten mit den nach Gl. (16) berechneten Formaldehydkonzentrationen C_{ber} in Abhängigkeit des von der Wolle sorbierten Formaldehyds C_{sorb}

Desorptions- schritt	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	C_{des} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_{ber} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]
D1	198,02	1,03	1,87
D2	197,29	0,73	1,86
D3	196,64	0,65	1,86
D4	196,27	0,37	1,85

Mit jedem Desorptionsschritt wird weniger Formaldehyd aus der Wolle wieder freigesetzt. Auf der Basis einer Berechnung nach der Freundlich-Isotherme (16) sollte bei einer Beladung von $198\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ Formaldehyd, $C_{ber} = 1.87\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ Formaldehyd in die Versuchsatmosphäre freigesetzt werden. Dieser errechnete Wert ist fast doppelt so hoch wie der gemessene Wert für D1 ($1,03\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$). D4 liegt bereits um den Faktor 5 niedriger als der berechnete Wert, zudem wird nur noch 0,19% ($0,37\mu\text{mol}$ von $196,3\mu\text{mol}$) des sorbierten Formaldehyds desorbiert.

Die Isothermengleichung nach Freundlich stellt also keine exakte Beschreibung für das Desorptionsverhalten dar. Es zeigt sich, dass die Wolle für Formaldehyd ein ausgeprägtes Rückhaltevermögen zeigt, das auf Chemisorption zurückgeführt werden kann. Die exakte Bestimmung einer Isothermengleichung für den Desorptionsvorgang erweist sich als sehr

schwierig. Wie bereits weiter oben in diesem Kapitel gezeigt, korreliert die desorbierte Menge Formaldehyd nicht nur mit dem Formaldehydgehalt der Wollfaser, sondern auch mit der Verweildauer des Formaldehyds in der Wolle. Bei entsprechend langer Reaktionszeit in der Wolle nimmt die wieder ausgasende Formaldehydmenge stark ab. In Kapitel 4.6 wird unter anderem mit Hilfe eines Hydrolysetests gezeigt, dass diese Gleichgewichtseinstellung Monate dauert. Aufgrund der sich langsam zum Teil irreversibel bildenden chemischen Bindungen (Schema 2) wird ein Teil des Formaldehyds dem Sorption/Desorptions-Gleichgewicht entzogen, und folglich zeigt sich das beobachtete Rückhaltevermögen der Wolle.

4.4.3 Sorptionsverhalten unter praxisrelevanten Bedingungen

In einer Versuchsreihe, die im Rahmen des AIF-Projektes Nr. 13 150 N (Schadstoffaufnahme von Wolle) am TFI gemessen wurde, stand die Praxisnähe einer Formaldehydbelastung im Vordergrund. Als Orientierung wurde der BGA-Richtwert ($125\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} = 0,1\text{ppm}$) herangezogen. Es sollte unter dynamischen Bedingungen das Sorptions- und Desorptionsverhalten der Wollvliese untersucht werden.

Die zur Exposition der Wollproben verwendete Einrichtung bestand im Wesentlichen aus einer 30L-Expositionskammer mit Rührwerk, die von einem Schadgasstrom gespeist wird und Vorrichtungen für die Messung von Temperatur und rel. Feuchte sowie für die Gasprobenahme besitzt. Näheres zur Apparatur und Versuchsdurchführung ist in Kapitel 6 dargestellt. Die Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Bei einer Luftwechselrate von $0,93\text{h}^{-1}$ und 22°C sowie 40% rel. Feuchte und einem Formaldehydstrom der Konzentration von ca. $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ($= 3,3\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) ergab sich für das Wollnadelvlies eine Aufnahmerate von durchschnittlich $0,17\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ($= 5,67\text{nmol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) (bestimmt über einen Zeitraum von 5 Tagen à 8h).

Je nach Wollvliesgröße und damit Beladung der Kammer wurde die dynamische Abluftkonzentration um $23\text{-}25\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (bei $4\text{g}\cdot(30\text{L})^{-1} = 0,133\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) bzw. $50\text{-}52\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (bei $8\text{g}\cdot(30\text{L})^{-1} = 0,267\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) gesenkt. Im Anschluss an eine 3mal 8-stündige Exposition, in der $4,1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} = 0,137\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ Formaldehyd von der Wolle aufgenommen wurden, wurde die Formaldehyddesorption unter dynamischen Bedingungen untersucht. Es konnte keine Formaldehydabgabe festgestellt werden. Dieses Ergebnis zeigt auch bei sehr kleinen Formaldehydkonzentrationen das ausgeprägte Rückhaltevermögen der Wolle.

Zudem ist sie in der Lage, selbst bei niedrigen rel. Feuchten von 40% unter dynamischen Bedingungen mit einem hohen Luftwechsel von $0,93\text{h}^{-1}$ die Formaldehydkonzentration merkbar abzusenken. Je nach Beladung der Kammer konnten in dieser Versuchsreihe 25 bis 50% der dynamischen Formaldehydkonzentration gesenkt werden [80].

4.5 Sorptionskinetik – Mathematische Beschreibung der Kinetik

Es ist aufgrund der gewählten versuchstechnischen Rahmenbedingungen nicht möglich, mikrokinetische (Kinetiken der Elementarreaktionen) Erkenntnisse zu erhalten, sondern es werden vielmehr makrokinetische Aussagen gemacht. Alle erhaltenen Konstanten setzen sich aus verschiedenen Elementarkonstanten zusammen.

Die erhaltenen Konstanten sind spezifisch an dieses System (Beladung der Kammer, Wollmaterial, Absaugvorgang zur Bestimmung der Formaldehydkonzentration) gebunden. Unter diesen Rahmenbedingungen ermöglicht der Vergleich der einzelnen Messreihen untereinander Aussagen über das grundlegende Sorptionsverhalten der Wolle.

Alle Versuche fanden unter isothermen Bedingungen bei 22°C statt. Im ersten Schritt wird die Sorptionskinetik bei 56% rel. Feuchte und einer Expositionsmenge von $30\mu\text{mol}$ im 2,5L Versuchsvolumen dargestellt und analysiert. Dies entspricht einer Anfangskonzentration an gasförmigen Formaldehyd von $12\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Abb. 15 zeigt den Formaldehydkonzentrationsrückgang in der Messkammer über einen Zeitraum von 24h.

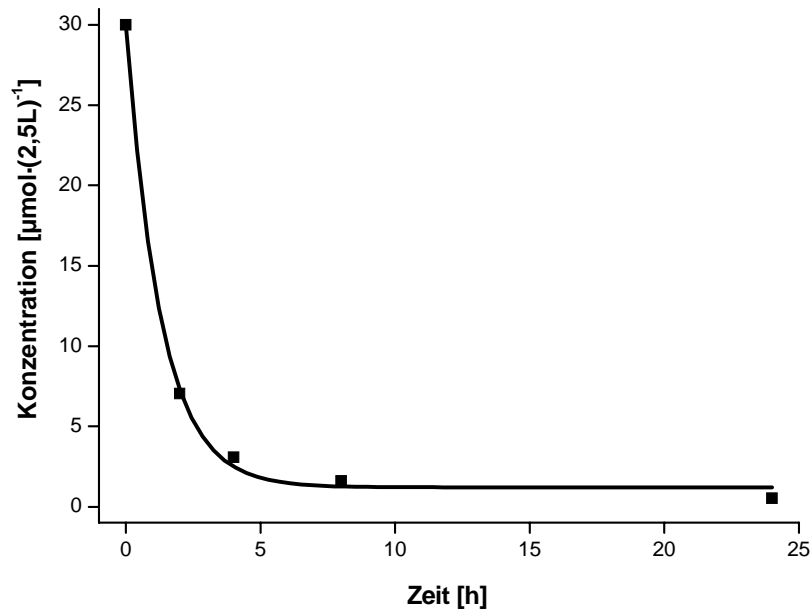


Abb. 15: Sorptionskinetik von $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd in $2,5\text{L}$ Kammervolumen, beladen mit 1g Wolle (Nadelvlies) bei 22°C und 56% rel. Feuchte

Um die Messpunkte analytisch zu beschreiben, wird eine Reaktion 1. Ordnung zugrunde gelegt. Die in Kapitel 2.2.3 vorgestellte allgemeine Gl. 9 wird durch Anpassung an die experimentellen Gegebenheiten in Gl. 17 überführt.

$$C_{(t)} = C_{\infty} + \Delta C \cdot e^{-kt} \quad (17)$$

$C_{(t)}$ ist die Formaldehydkonzentration zum Zeitpunkt t . C_{∞} ist die Formaldehydkonzentration im Gleichgewicht ($t = \infty$), die nach vollständiger Sorption in der Atmosphäre verbleibt. Im Folgenden wird sie auch Grenzkonzentration genannt. ΔC ist die Abnahme der Konzentration, bezogen auf die berechnete effektive Anfangskonzentration C_0 , die sich mit Gl. 18 berechnen lässt. k ist die Sorptionsgeschwindigkeitskonstante, sie beschreibt die Krümmung der Kurve.

$$C_0 = C_{\infty} + \Delta C \quad (18)$$

Zur Auswertung der Versuchsdaten wird eine nichtlineare Regressionsmethode von Origin verwendet. Ergebnis dieser Regression sind die Ausgleichskurve in Abb. 15 und die dazugehörigen Werte der Koeffizienten C_{∞} , ΔC und k . Die Werte dieser Koeffizienten sind mit den Ergebnissen der Messungen bei anderen rel. Feuchten im folgenden Kapitel in

Tab. 6 zusammengestellt. Aus der Geschwindigkeitskonstante k lässt sich über Gl. (19) die Halbwertszeit berechnen, innerhalb der ΔC auf die Hälfte gesunken ist.

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (19)$$

4.5.1 Einfluss der rel. Feuchte auf die Sorptionskinetik

In Abb. 16 sind die Formaldehydkonzentrationen in der Messkammer für vier rel. Feuchten (30, 56, 75 und 90%) gegen die Expositionszeit aufgetragen. Die durch die Punkte gelegten Ausgleichskurven entsprechen der oben beschriebenen Anpassung.

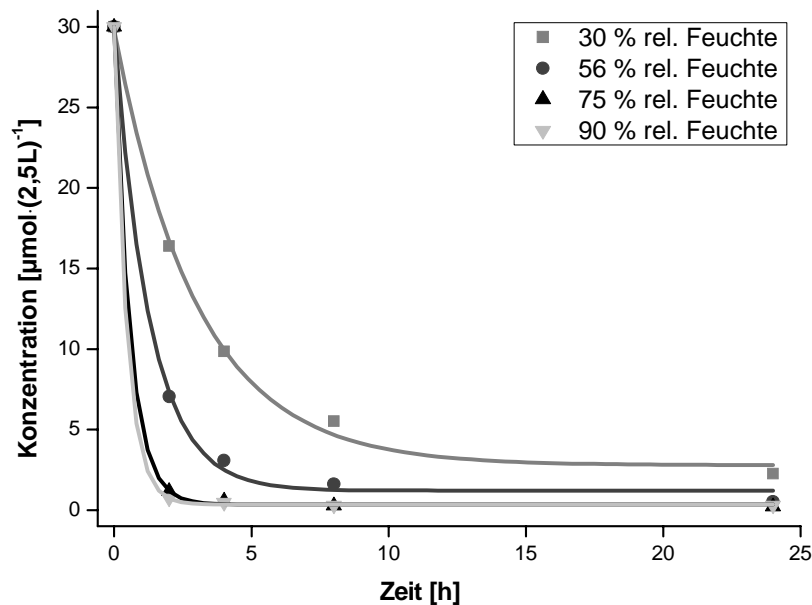


Abb. 16: Vergleich der Sorptionskinetik von Formaldehyd an Wolle bei verschiedenen rel. Feuchten, 22°C und einer Anfangskonzentration von $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Gut zu erkennen ist die beschleunigte Abnahme der Formaldehydkonzentration mit zunehmender rel. Feuchte. Die Kurven für 75 und 90% rel. Feuchte unterscheiden sich nur noch wenig und laufen nach 24h zu einer Grenzkonzentration zusammen. Bei 56% rel. Feuchte wird nach 24h diese Konzentration nicht erreicht. Die 30%-Kurve liegt im gesamten Beobachtungszeitraum deutlich über den drei anderen Kurven und hat auch nach 24h nicht ihre Grenzkonzentration erreicht.

Tab. 6: Koeffizienten (\pm Standardabweichung) der Anpassung gemäß Gl. 17 für verschiedene rel. Feuchten bei 22°C und $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ Anfangskonzentration

rel. Feuchte [%]	C_∞ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	ΔC [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	k [h^{-1}]	τ [min]
30	$2,78 \pm 0,65$	$27,08 \pm 0,94$	$0,33 \pm 0,03$	$126,0 \pm 11,5$
56	$1,20 \pm 0,47$	$28,77 \pm 0,83$	$0,78 \pm 0,06$	$53,3 \pm 4,1$
75	$0,34 \pm 0,11$	$29,66 \pm 0,21$	$1,78 \pm 0,04$	$23,4 \pm 0,5$
90	$0,34 \pm 0,02$	$29,66 \pm 0,11$	$2,18 \pm 0,03$	$19,1 \pm 0,3$

In Tab. 6 sind die Koeffizienten der Anpassung gemäß Gl. 17 für die verschiedenen rel. Feuchten aufgeführt. Für 75 und 90% rel. Feuchte liegt die Grenzkonzentration C_∞ mit $0,34\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ bei ca. 1% der Anfangskonzentration. Für die niedrigeren rel. Feuchten ist C_∞ deutlich größer und liegt für die rel. Feuchte von 30% bei $2,78\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$. Dies entspricht ca. 9% der Anfangskonzentration.

Die Sorptionsgeschwindigkeitskonstante k steigt mit der rel. Feuchte von $0,33\text{h}^{-1}$ auf $2,18\text{h}^{-1}$ an. Dies bedeutet eine Beschleunigung der Sorption um den Faktor 6,6. Der reziproke Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante k und Halbwertszeit τ führt zu einer Verringerung der Halbwertszeiten von 126min auf 19min.

4.5.1.1 Langzeitkinetik für 30 und 56% rel. Feuchte

Aufgrund der Versuchsdurchführung sind die Werte der Kinetik für kurze Zeiten überproportional mit Fehlern behaftet. Beim Vergleich der Grenzkonzentrationen C_∞ (Tab. 6) kann so nur ein Trend aufgezeigt werden, denn die berechneten C_∞ -Werte werden von den experimentellen Konzentrationswerten nach 24h bei 30 und 56% rel. Feuchte unterschritten. Um für die Grenzkonzentrationen bei niedrigen Feuchten eine bessere Abschätzung zu erhalten, wurden unter Minimierung der Fehler zwei weitere Messreihen durchgeführt. Es wurde jeweils die Formaldehydkonzentrationen bei 30 und 56% rel. Feuchte nach 72 und 96h Expositionsdauer bestimmt. Die Messwerte sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Formaldehydkonzentrationen $C_{(t)}$ nach Exposition mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd bei 30 und 56% rel. Feuchte in Abhängigkeit der Expositionsdauer t

rel. Feuchte [%]	C_{8h} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_{24h} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_{72h} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_{96h} [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]
30	5,52	2,26	0,28	0,23
56	1,60	0,52	0,21	0,17

Bei Auftragung dieser Formaldehydkonzentrationen gegen die Zeit und Einfügen einer exponentiellen Regression nach Gl. 17 ergeben sich die in Abb. 17 dargestellten Kurven sowie die in Tab. 8 aufgeführten Koeffizienten.

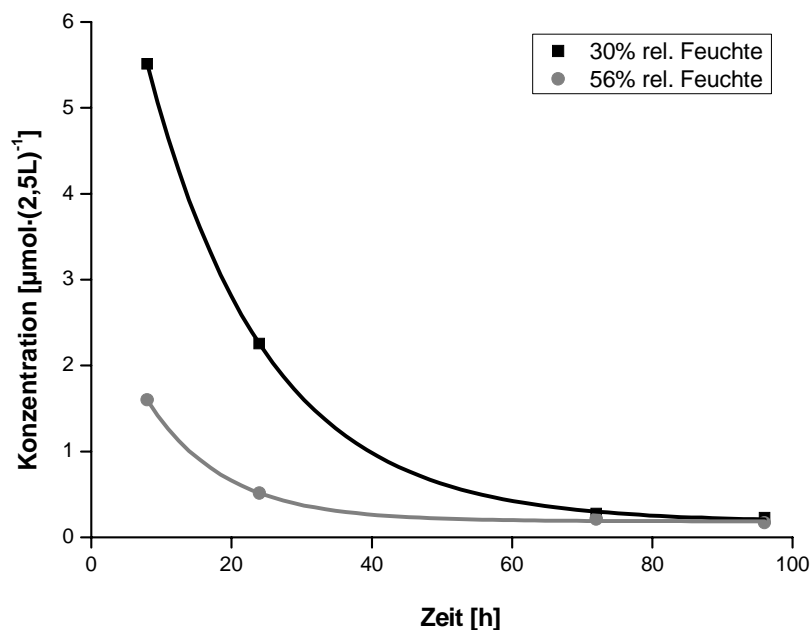


Abb. 17: Vergleich der Sorptionskinetik von Formaldehyd an Wolle bei 30 und 56% rel. Feuchte, 22°C und langen Expositionszeiten

Wie in Abb. 17 zu sehen, laufen die Formaldehydkonzentrationen für lange Expositionszeiten auf einen gemeinsamen Wert zu. Beim Erreichen dieser Grenzkonzentration ergibt sich ein Sorptionswert von 99,4%.

Tab. 8: Koeffizienten (\pm Standardabweichung) der Anpassung gemäß Gl. 17 für Expositionszeiten von 8 bis 96h. Korrelationskoeffizient R^2 für die 30%-Kurve 0,99995 und für die 56%-Kurve 0,99948.

rel. Feuchte [%]	C_∞ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	ΔC [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	k [h^{-1}]	τ [h]
30	$0,18 \pm 0,025$	$8,57 \pm 0,10$	$0,06 \pm 0,001$	$11,55 \pm 0,19$
56	$0,19 \pm 0,019$	$2,93 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,006$	$7,70 \pm 0,513$

Die in Tab. 8 aufgeführten Parameter haben aufgrund der verwendeten Messwerte unterschiedliche Relevanz. Wie an den Korrelationskoeffizienten zu erkennen ist, ist die exponentielle Anpassung sehr gut. Die Geschwindigkeitskonstanten sind deutlich kleiner als bei der Kurzzeitkinetik von 0 bis 24h. Dies ist auch nicht verwunderlich, denn die Geschwindigkeitskonstanten k sind zusammengesetzt aus den Konstanten verschiedener Teilprozesse bei dieser Sorption. Aufgrund der zeitlichen Abfolge dieser Prozesse ergeben sich bei der kinetischen Betrachtung von verschiedenen Zeitabschnitten unterschiedliche Gewichtungen der Teilkonstanten. Die Grenzkonzentrationen C_∞ sind für beide rel. Feuchten praktisch gleich und erreichen mit 0,6% der Anfangskonzentration ein sehr niedriges Niveau.

Beim Vergleich dieser Langzeitkinetik mit den Ergebnissen aus Kapitel 4.5.1 zeigt sich, dass der monoexponentielle Ansatz nicht ausreicht, um die gesamte Kinetik abzubilden. Bei längeren Expositionzeiten macht sich vermutlich zunehmend die bereits in Kapitel 4.4.2 angesprochene Chemisorption bemerkbar, die mit deutlich geringerer Geschwindigkeit vonstatten geht, aber bei Abklingen der Physisorption einen geschwindigkeitsrelevanten Anteil bekommt.

4.5.2 Variation der Expositionsmenge

Für die rel. Feuchten von 30 und 56 % wird beispielhaft die Abhängigkeit der Formaldehydsorption von der Anfangskonzentration dargestellt. In Abb. 18 sind die Abklingkurven für drei verschiedene Anfangskonzentrationen bei 22°C und 56 % rel. Feuchte dargestellt.

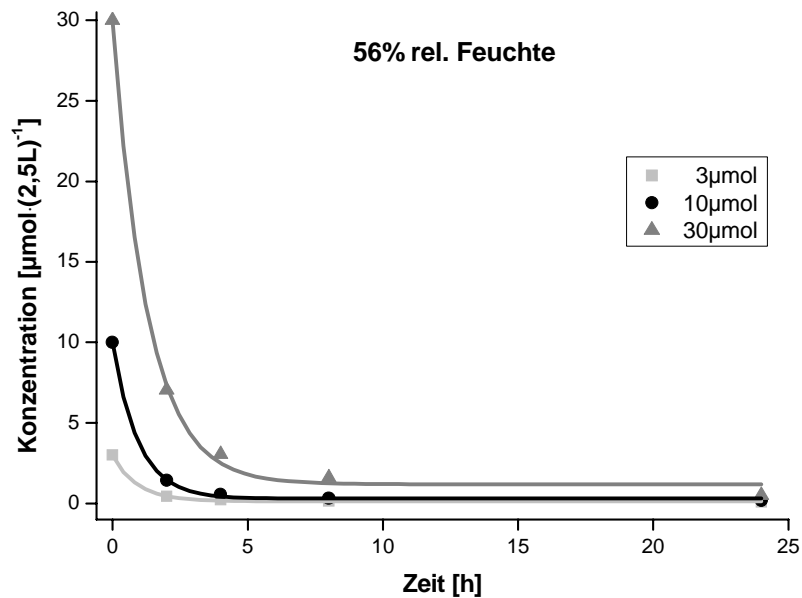


Abb. 18: Vergleich der Sorptionskinetik von Formaldehyd an Wolle bei 56% rel. Feuchte und den Formaldehydanfangskonzentrationen: 3, 10 und 30 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Die exponentielle Anpassung nach Gl. 17 liefert die in Tab. 9 zusammengestellten Koeffizienten.

Tab. 9: Koeffizienten (\pm Standardabweichung) der Anpassung gemäß Gl. 17, in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration bei 22°C und 56% rel. Feuchte

$C(0)$ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_∞ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	ΔC [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	k [h^{-1}]	τ [min]
3,00	$0,15 \pm 0,03$	$2,85 \pm 0,06$	$1,11 \pm 0,08$	$37,5 \pm 2,7$
10,00	$0,30 \pm 0,08$	$9,67 \pm 0,15$	$1,06 \pm 0,06$	$39,2 \pm 2,2$
30,00	$1,20 \pm 0,47$	$28,77 \pm 0,83$	$0,78 \pm 0,06$	$53,3 \pm 4,1$

Die errechneten Grenzkonzentrationen C_∞ steigen mit der Anfangskonzentration an. Die Geschwindigkeitskonstante k ist bei den beiden kleinen Anfangskonzentrationen 3 und 10 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ fast gleich groß und fällt bei 30 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ etwas ab.

In Abb. 19 sind die Abklingkurven für drei verschiedene Anfangskonzentrationen bei 22°C und 30 % rel. Feuchte dargestellt.

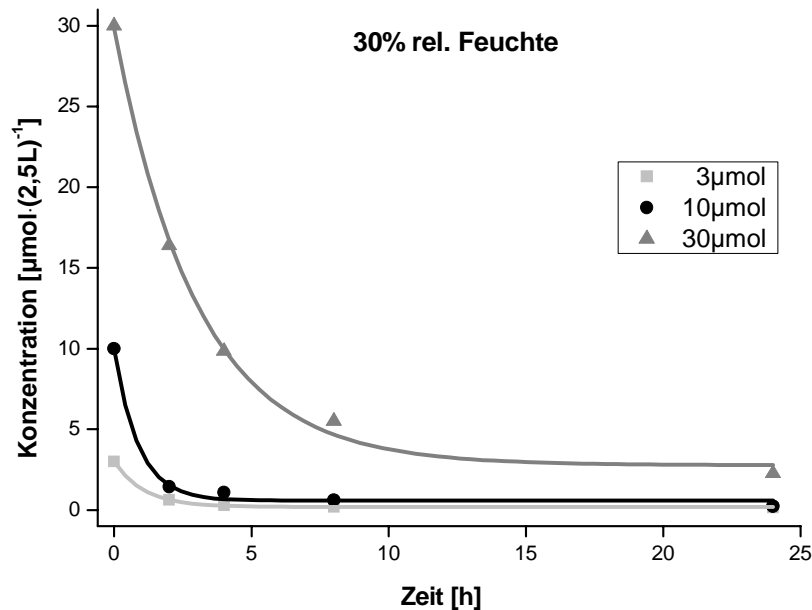


Abb. 19: Vergleich der Sorptionskinetik von Formaldehyd an Wolle bei 30% rel. Feuchte und den Formaldehydanfangskonzentrationen: 3, 10 und 30 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Die exponentielle Anpassung nach Gl. 17 liefert die in Tab. 10 zusammengestellten Koeffizienten.

Tab. 10: Koeffizienten (\pm Standardabweichung) der Anpassung gemäß Gl. 17, in Abhängigkeit von der Anfangskonzentration bei 22°C und 30% rel. Feuchte

$C(0)$ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	C_∞ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	ΔC [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	k [h^{-1}]	τ [min]
3,00	$0,18 \pm 0,03$	$2,82 \pm 0,05$	$0,92 \pm 0,06$	$45,4 \pm 3,0$
10,00	$0,57 \pm 0,24$	$9,42 \pm 0,87$	$1,15 \pm 0,18$	$36,2 \pm 5,7$
30,00	$2,78 \pm 0,65$	$27,08 \pm 0,94$	$0,33 \pm 0,24$	$126 \pm 11,5$

Die errechneten Grenzkonzentrationen C_∞ steigen mit der Anfangskonzentration an. Die Halbwertszeiten τ sind bei den beiden kleinen Anfangskonzentrationen 3 und 10 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ etwa gleich groß. Bei der großen Formaldehydanfangskonzentration von 30 $\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ steigt τ dann aber im Unterschied zur Messreihe bei 56% rel. Feuchte um den Faktor 3 an.

Erwartungsgemäß für eine Reaktion 1. Ordnung sind die k -Werte für 3 und $10\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ bei beiden rel. Feuchten gleich bzw. sehr ähnlich. Sie liegen bei $1,1\text{h}^{-1}$. Dies entspricht einer Halbwertszeit von 38min . Dass bei Steigerung der Expositionsmenge auf $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd in Abhängigkeit von der rel. Feuchte die Sorptionsgeschwindigkeiten, also auch die k -Werte abnehmen, zeigt, dass der Gesamtprozess einer Exponentialgleichung gehorcht, aber aus vielen Einzelreaktionen aufgebaut sein muss. Das unterschiedlich starke Zurückgehen der Geschwindigkeitskonstanten beim Übergang zu der höheren Anfangskonzentration von $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ bei beiden rel. Feuchten kann folgendermaßen erklärt werden:

In der Wolle befindet sich abhängig von der rel. Feuchte eine definierte Anzahl von Sorptionsplätzen, die schneller gefüllt werden, als dass von ihnen aus eine Weiterreaktion möglich ist. Da bei allen Versuchen mit 1g Wolle gearbeitet wurde, bleibt die Anzahl dieser Plätze, zumindest bei einer rel. Feuchte konstant, ihre Belegung ändert sich aber mit ansteigender Formaldehydmenge. Ab einer gewissen Sättigungskonzentration kommt es zu einem Rückstau, d. h. alle Plätze sind belegt und die anschließende Weiterreaktion ist geschwindigkeitsbestimmend.

Mit steigender rel. Luftfeuchte steigt die Anzahl dieser Sorptionsplätze, dies führt dazu, dass sich bei 56% rel. Feuchte im Gegensatz zu 30% bei Erhöhung der Expositionsmenge auf $30\mu\text{mol}$ kaum eine Verlangsamung der Sorption beobachten lässt.

4.5.3 Sorptionsbeschleunigung durch Variation des pH-Wertes der Wolle

In der Literatur wird darauf hingewiesen [66][81], dass der pH-Wert bei der chemischen Reaktion zwischen Formaldehyd und den Proteinen der Wolle eine wesentliche Rolle spielt. Ob sich der pH-Wert der Wolle auch auf die Sorptionskinetik des Formaldehyds auswirkt, wurde durch Exposition eines auf pH $3,5$ eingestellten Nadelvlieses geprüft. Hierzu wurde die Formaldehydaufnahme nach 4 und 24h in Abhängigkeit von der rel. Feuchte bestimmt. In Tab. 11 sind die Ergebnisse für die 4h Exposition zusammengestellt.

Tab. 11: Prozentuale Formaldehydsorption nach 4h Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd bei verschiedenen rel. Feuchten. Vergleich eines auf pH 3,5 eingestelltes Nadelvlies mit dem Standartvlies (pH 7,6)

rel. Feuchte [%]	Sorptions nach 4h [%]		Differenz [%]
	Vlies pH 7,6	Vlies pH 3,5	
30	67,2	80,8	13,6
56	89,8	92,5	2,7
75	97,0	97,4	0,4
90	97,5	97,9	0,4

Mit zunehmender rel. Feuchte steigt die Formaldehydsorption bei beiden pH-Werten stark an und erreicht bei 90% rel. Feuchte jeweils rund 98% der Ausgangsmenge.

Auffallend ist der relativ große Unterschied in den prozentualen Aufnahmen bei niedrigen rel. Feuchten. Bei 30% rel. Feuchte sorbiert das pH-3,5-Vlies ca. 14 Prozentpunkte mehr Formaldehyd in 4h als das Standardvlies mit einem pH-Wert von 7,6. Bei den beiden hohen rel. Feuchten (75 und 90%) sind die Unterschiede deutlich unter einem Prozentpunkt. Während diese Ergebnisse den beschleunigenden Effekt eines niedrigen pH-Wertes zeigen, ermöglichen die Sorptionswerte nach 24h eine Aussage über eine mögliche Gleichgewichtslage (Tab. 12).

Tab. 12: Prozentuale Formaldehydsorption nach 24h Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd bei verschiedenen rel. Feuchten. Vergleich eines auf pH 3,5 eingestelltes Nadelvlies mit dem Standartvlies (pH 7,6)

rel. Feuchte [%]	Sorptions nach 24h [%]		Differenz [%]
	Vlies pH 7,6	Vlies pH 3,5	
30	92,5	98,0	5,5
56	98,3	98,2	0,1
75	98,8	98,7	0,1
90	98,8	99,2	0,4

Nach 24h Exposition liegen die Formaldehydaufnahmewerte für die drei höheren rel. Feuchten nahe beieinander und erreichen bei 90% rel. Feuchte mit 99,2% Sorption im pH-3,5-Vlies die größte Aufnahme. Die Unterschiede, die nach 4h noch erheblich sind, sind nach 24h Exposition sehr reduziert. Nur bei der niedrigen rel. Feuchte von 30% liegt die Aufnahme des sauren Vlieses noch um 5,5 Prozentpunkte über dem Vergleichswert. Bei den anderen rel. Feuchten sind die Unterschiede kleiner als 0,5%.

Nach diesen Ergebnissen nimmt sauer vorkonditionierte Wolle Formaldehyd schneller auf als eine leicht alkalisch eingestellte Wolle. Besonders stark macht sich dieser Unterschied bei niedrigen rel. Feuchten und einer kurzen Expositionsdauer bemerkbar. Bei langer Exposition (24h) und einer rel. Feuchte über 56% macht sich dieser beschleunigende Effekt aufgrund der erreichten Sättigung nicht mehr bemerkbar. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine pH-Wert-Erniedrigung die Aufnahme bei langer Expositionszeit nicht erhöht und damit das thermodynamische Gleichgewicht vermutlich nicht verschiebt. Der beobachtete Effekt ist kinetischer Natur, und die H^+ -Ionen-Steigerung wirkt sich beschleunigend aus.

Die Ursache der Beschleunigung bei kleinen pH-Werten wird im Anstieg der Carbeniumionen-Konzentration $^+CH_2OH$ vermutet. Formaldehyd kann in dieser reaktiveren Form schneller mit dem Wollprotein reagieren.

4.5.4 Einfluss der Wollverarbeitung auf das Sorptionsverhalten

Durch verschiedene Arten der Verarbeitung als Vlies, Gewebe oder Filz liegt die Wolle in unterschiedlich kompakter Form vor. Um zu prüfen, ob verschiedene Produktformen der Wolle zu Unterschieden bei der Formaldehydsorption führen, wurde die Aufnahmefähigkeit eines Nadelvlieses der eines Gewebes und Filzes gegenübergestellt. Abb. 20 zeigt die Ergebnisse dieser drei Messreihen.

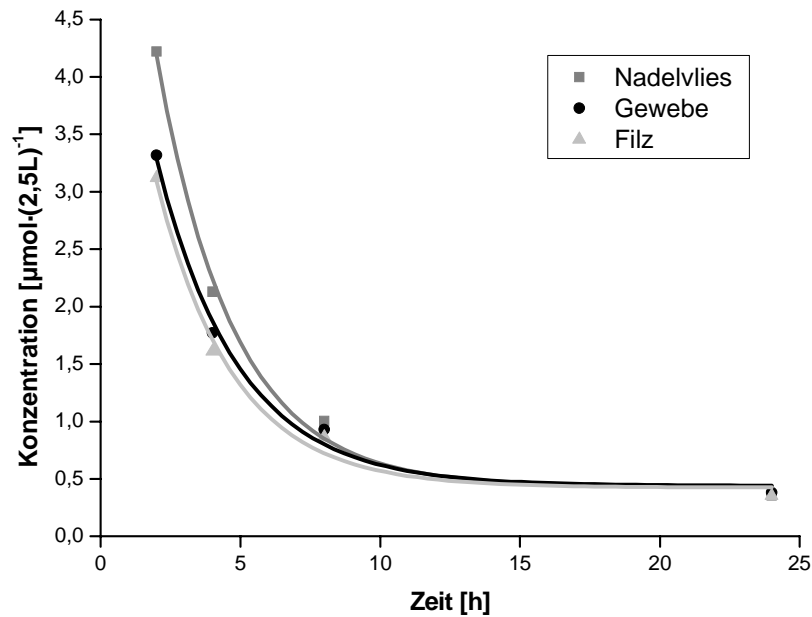


Abb. 20: Vergleich der Sorptionskinetik dreier Wollproduktformen bei 22°C, 56% rel. Feuchte und einer Formaldehydanfangskonzentration von $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Um die geringen Unterschiede der drei Sorptionskurven zu zeigen, werden nur die letzten 15% der Sorption dargestellt. 85% der Sorption finden in den ersten 2h statt. Die Kurven haben auch in dieser Darstellung einen sehr ähnlichen Verlauf. Nach 24h ist der anfängliche Unterschied nicht mehr wahrzunehmen. Die Art der Verarbeitung hat also keinen relevanten Einfluss auf die Sorptionskinetik.

In Abb. 21 sind die Ergebnisse der Messungen an drei Filze unterschiedlicher Färbung dargestellt. Auch hier zeigt sich eine große Ähnlichkeit der Kurven. Der ungefärbte Filz nimmt im Untersuchungszeitraum etwas mehr Formaldehyd auf.

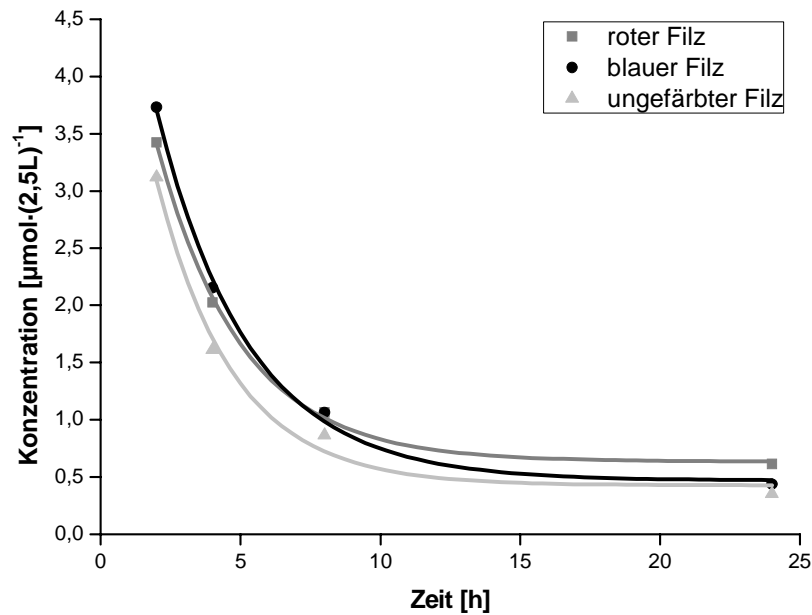


Abb. 21: Vergleich der Sorptionskinetik dreier Wollfilze mit unterschiedlicher Färbung bei 22°C, 56% rel. Feuchte und einer Formaldehydanfangskonzentration von $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Die Koeffizienten der Anpassung gemäß Gl. 17 sind in Tab. 13 für die verschiedenen Verarbeitungsformen und Färbungen der Wolle aufgeführt.

Tab. 13: Koeffizienten (\pm Standardabweichung) der Anpassung gemäß Gl. 17 in Abhängigkeit von der Verarbeitung und Färbung der Wolle bei 22°C, 56% rel. Feuchte und einer Formaldehydanfangskonzentration von $30\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$

Wollprobe	C_∞ [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	ΔC [$\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$]	k [h^{-1}]	τ [min]
Nadelvlies	$1,20 \pm 0,47$	$28,77 \pm 0,83$	$0,78 \pm 0,06$	$53,3 \pm 4,1$
Gewebe	$0,919 \pm 0,37$	$29,08 \pm 0,70$	$1,23 \pm 0,19$	$33,8 \pm 5,2$
ungefärbter Filz	$0,85 \pm 0,33$	$29,15 \pm 0,63$	$1,26 \pm 0,14$	$33,0 \pm 3,7$
roter Filz	$1,13 \pm 0,38$	$28,87 \pm 0,73$	$1,24 \pm 0,15$	$33,5 \pm 3,6$
blauer Filz	$1,08 \pm 0,45$	$28,92 \pm 0,87$	$1,03 \pm 0,16$	$40,4 \pm 6,3$

Die Ähnlichkeit der errechneten Koeffizienten ist groß. Der Durchschnittswert der Geschwindigkeitskonstanten k errechnet sich zu $1,1\text{h}^{-1}$. Dies entspricht einer Halbwertszeit von $\tau = 38\text{min}$. Für die kleineren Anfangskonzentrationen von 3 und $10\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$ wurden ebenfalls vergleichbare Halbwertszeiten erhalten (38min und 39min, vgl. Tab. 9).

4.6 Differenzierung des sorbierten Formaldehyds nach der Bindungsstabilität und des Bindungspartners in der Wolle

Die in Kapitel 4.4.1 ermittelte Isothermengleichung kann keine Aussage über die Bindungsstabilität des sorbierten Formaldehyds machen.

Für Baumwolle sind Methoden entwickelt worden, die eine Differenzierung zwischen physikalisch und chemisch gebundenem Formaldehyd ermöglichen [82]. Diese sind aber für die Analyse von Tierhaaren aufgrund des hohen Cystingehalts der Faserproteine nicht geeignet. Es ist in der Literatur keine Methode beschrieben, die sauber zwischen physikalisch und chemisch gebundenem Formaldehyd in Keratinfasern trennen kann.

Im Folgenden werden Analysemethoden vorgestellt, die ein Maß für die Relation zwischen physi- und chemisorbiertem Formaldehyd geben und eine Veränderung dieser Relation in Abhängigkeit von der Expositionszeit aufzeigen. Im darauf folgenden Kap 4.7 werden dann weitere Parameter neben der Expositionsdauer vorgestellt, die einen Einfluss auf diese Relation von Physi- und Chemisorption und damit auf die Bindungsstabilität des Formaldehyds zur Wollfaser haben.

4.6.1 Desorption in Abhängigkeit von der Expositionsdauer

Wie bereits in Kapitel 4.4.2 gezeigt, zeichnet sich die Formaldehydsorption durch ein Rückhaltevermögen der Wolle aus. Dabei korreliert die Menge an desorbiertem Formaldehyd nicht nur mit der Formaldehydmenge in der Wollfaser, sondern auch mit ihrer Verweildauer in dieser. In Abb. 22 ist die prozentuale Desorption, d. h. Desorptionsmenge pro Formaldehydmenge in der Wolle, gegen die Sorptionsdauer aufgetragen.

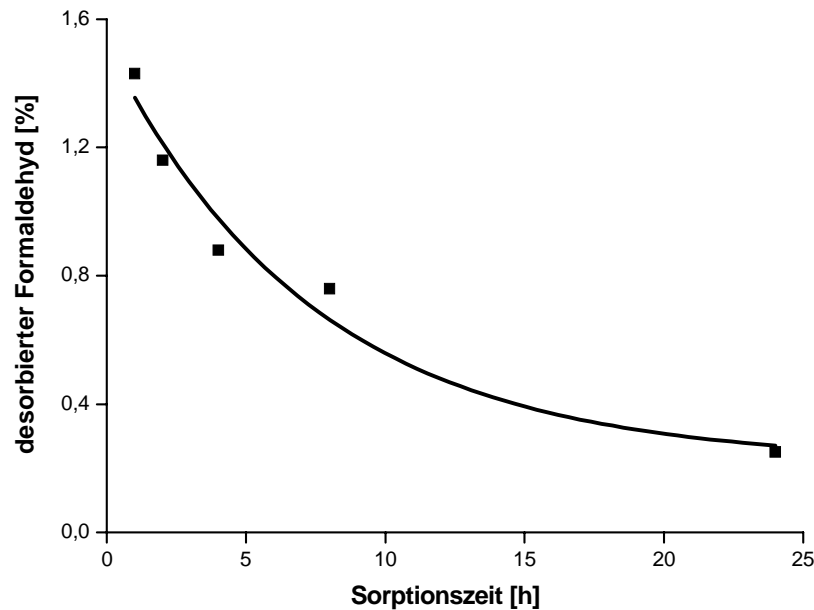


Abb. 22: Formaldehydsorption in Prozent der Sorptionsmenge und in Abhängigkeit von der vorangehenden Expositionszeit (22°C, 56% rel. Feuchte, 30µmol Formaldehydexpositions-
menge). Die Desorptionsdauer beträgt jeweils 24h

Abb. 22 zeigt eine exponentielle Abnahme der prozentualen Desorption mit der Zeit. Dies bedeutet, je länger Formaldehyd in der Faser ist, desto fester ist er gebunden. Neben der reinen physikalischen Sorption muss also zusätzlich ein langsamerer Prozess, eine Chemisorption dafür sorgen, dass weniger Formaldehyd mit der Gasphase im Gleichgewicht steht.

4.6.2 Bestimmung von freiem und hydrolytisch abspaltbarem Formaldehyd

Zur Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyd wurde eine Variation der Methode nach Japan-Law-112 angewandt [83]. Aus der Literatur ist bekannt, dass nach dieser Methode nicht nur der freie, nicht chemisch gebundene Formaldehyd erfasst wird, sondern auch erhebliche Mengen des über N-Aminomethylol-derivate gebundenen Formaldehyds hydrolytisch freigesetzt werden. Weiterhin werden auch stärker gebundene Formaldehydanteile erfasst [84].

In Abb. 23 ist der prozentuale Anteil des extrahierbaren Formaldehyds gegen die Expositionszeit aufgetragen (Exposition bei 56% rel. Feuchte).

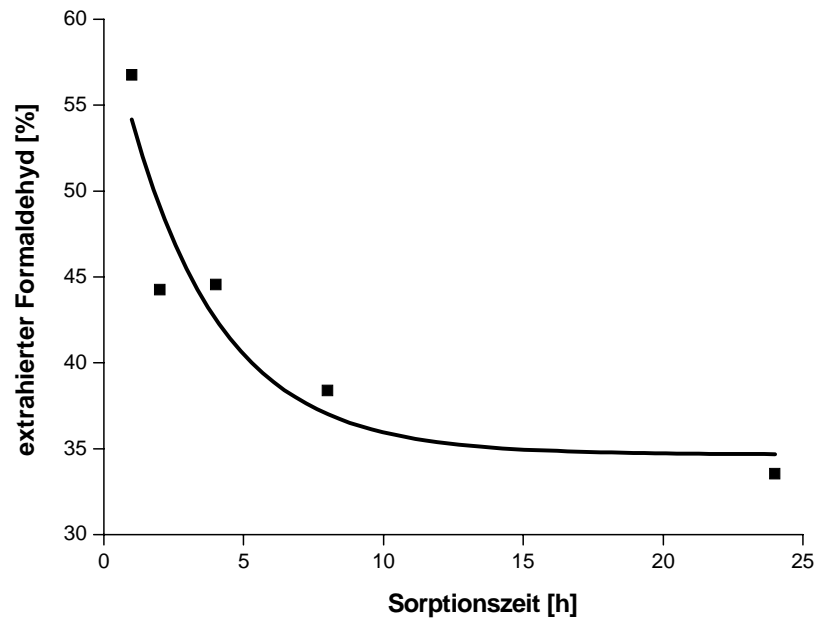


Abb. 23: Prozentualer Anteil des hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds nach Japan-Law-112 in Abhängigkeit von der Expositionszeit (22°C, 56% rel. Feuchte, 30µmol Formaldehydexpositionsmenge)

Mit Zunahme der Expositionsdauer sinkt der hydrolytisch abspaltbare Formaldehydanteil stark ab. Der Kurvenverlauf ist dem der exponentiellen Abnahme der Desorption mit der Expositionszeit sehr ähnlich. Das Abspaltungsniveau ist aber viel höher und bewegt sich zwischen 57% nach 1h und 34% nach 24h Expositionsdauer. Diese starke Abhängigkeit von der Sorptionszeit lässt für größere Zeiträume eine weitere Abnahme des hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds erwarten. In einer weiteren Messreihe wurde dieser wichtige Zeiteffekt geprüft. Hierzu wurden drei Wollvliese bei 56% rel. Feuchte, 22°C mit 30µmol Formaldehyd 24h exponiert und emissionsdicht verpackt. Es wurde nach Expositionsende sowie nach 2, 4 und 8 Monaten der extraktiv abspaltbare Formaldehydanteil bestimmt. In Abb. 24 sind die Ergebnisse dargestellt.

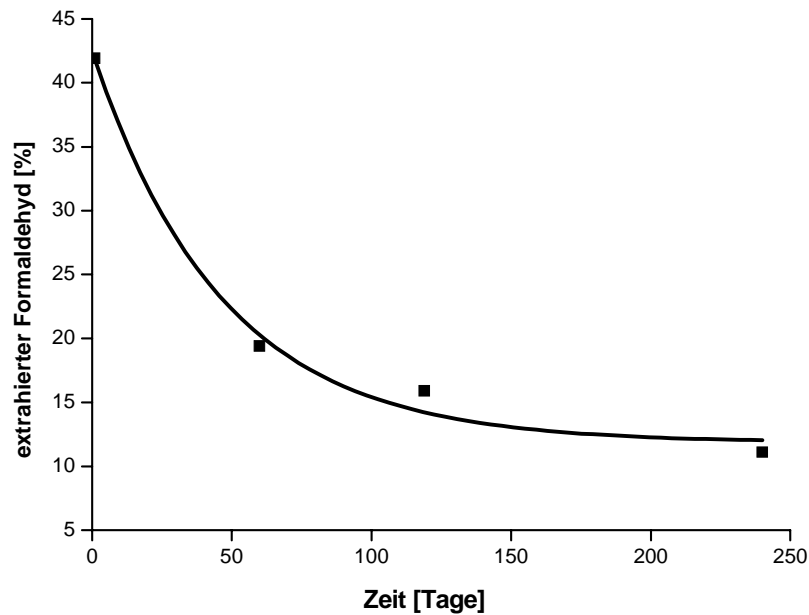


Abb. 24: Prozentualer Anteil des extrahierbaren Formaldehyds nach Japan-Law-112 in Abhängigkeit von der Lagerzeit nach der Exposition mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd bei 22°C und 56% rel. Feuchte

Je länger die Lagerzeit nach der Exposition ist, desto geringer ist der Anteil an abspaltbarem Formaldehyd. Nach 8 Monaten sind nur noch rund 11% des in der Wolle befindlichen Formaldehyds auf diese Art und Weise abspaltbar.

Wie bereits in der Literatur vermutet, stellt sich das Gleichgewicht zwischen hydrolytisch abspaltbaren und hydrolytisch stabilen Derivaten der Wollproteine mit Formaldehyd nur sehr langsam ein [81]. Der Anteil des physisorbierten und chemisch schwachgebundenen (über N-Aminomethylolderivate) Formaldehyds sinkt mit der Lagerzeit. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Bildung stabiler und nicht hydrolytisch abspaltbarer Produkte deutlich länger dauert als die physikalische Sorption des Formaldehyds.

4.6.3 Nachweis der durch Formaldehyd vernetzten Proteine in den verschiedenen morphologischen Komponenten

Die Exposition der Wolle mit Formaldehyd führt zu einer Herabsetzung der Extrahierbarkeit der Wollproteine, was sich mittels elektrophoretischer Analyse (SDS-PAGE) und Harnstoffbilsulfit-Löslichkeit (HBL) nachweisen lässt und auf einer Vernetzung der Wollproteine durch Methylenbrücken beruht. Mittels HBL und elektrophoretischer Analyse werden die Proteine des Cortex und der Exocuticula erfasst. Eine Vernetzung der Nichtkeratine

(Endocuticula, intermakrofibrillärer Zement, Medullaproteine) kann durch die Abnahme der enzymatischen Abbaubarkeit mit dem Enzymgemisch Pronase bestimmt werden.

Bei der praktischen Durchführung dieser Löslichkeitsuntersuchungen wurde in Vorversuchen geklärt, ob aus den Wollproben hydrolytisch freigesetzter Formaldehyd zu einer Beeinträchtigung der Analysenmethode führt. In allen Fällen konnte gezeigt werden, dass der Überschuss an Reduktionsmittel bzw. an Enzymgemisch in Bezug auf die eingesetzte Wollprobe und den theoretisch zu erwartenden freien Formaldehyd im Analysenansatz ausreichend war.

4.6.3.1 Elektrophoretische Analyse der Wollproteine

Die elektrophoretischen Analysen der Wollproteine wurden mit dem Standard Wollnadelvlies durchgeführt. Abb. 25 zeigt die Abnahme der Extrahierbarkeit der Wollproteine nach 24h Exposition mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd anhand der verminderten Intensität des Proteintrennungsmusters im Vergleich zur Referenz. Aus Abb. 25 wird deutlich, dass wesentlich die Keratinintermediärfilamentproteine (KIF) von der Formaldehydvernetzung betroffen sind, was zu einer verminderten Freisetzung dieser Proteine aus der Faser führt.

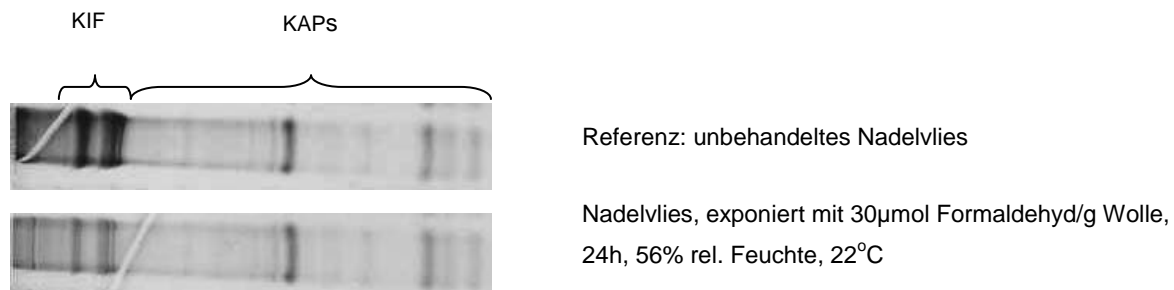


Abb. 25: Elektrophoretische Fraktionierung der Cortexproteine von unbehandelten und formaldehydexponierten Wollproben

Um den Einfluss langer Zeiträume auf die Abbindung des Formaldehyds bestimmen zu können, wurden formaldehydexponierte Wollproben emissionsdicht gelagert und nach unterschiedlichen Lagerzeiten analysiert. In dem in Abb. 26 dargestellten Beispiel war die Abnahme der Löslichkeit nach einer Expositionszeit von 24h ($30\mu\text{mol}$, 56% rel. Feuchte, 22°C) relativ gering. Die Abnahme der Löslichkeit zeigt sich im Elektropherogramm in der Abnahme der Peakhöhe. Nach einer Lagerung von 2 Monaten konnte aber eine weitere

Abnahme der Extrahierbarkeit der Proteine im Elektropherogramm nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen aus der Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds nach verschiedenen Lagerzeiten (Kapitel 4.6.2). Der Gehalt an freiem und abspaltbarem Formaldehyd nimmt mit der Lagerzeit ab. Es erfolgt eine langsame Umwandlung der hydrolytisch labilen Methylolverbindungen in die stabilen Methylenverbindungen, die zur Vernetzung der Proteinketten führen.

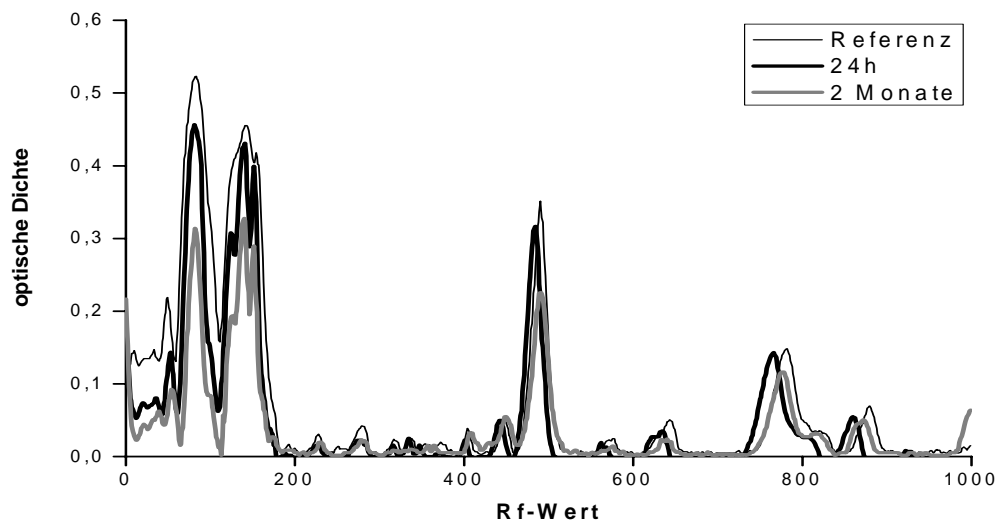


Abb. 26: Elektrophoretische Fraktionierung formaldehydexponierter Wollproben in Abhängigkeit von der Lagerzeit (30 μ mol Formaldehyd, 56% rel. Feuchte, 22°C)

4.6.3.2 Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL)

Die Harnstoffbisulfitlöslichkeit zeigt ebenfalls eine deutlich Abnahme der Löslichkeit der exponierten Wollproteine. Mit steigender Lagerdauer nimmt die Löslichkeit weiter ab. In Abb. 27 ist dies dargestellt. Zur analytischen Beschreibung der Messpunkte wird eine Reaktion 1. Ordnung analog Gl. 17 auf die Abnahme der HBL übertragen. Es ergibt sich Gl. 20.

$$(HBL)_{(t)} = (HBL)_{\infty} + \Delta(HBL) \cdot e^{-kt} \quad (20)$$

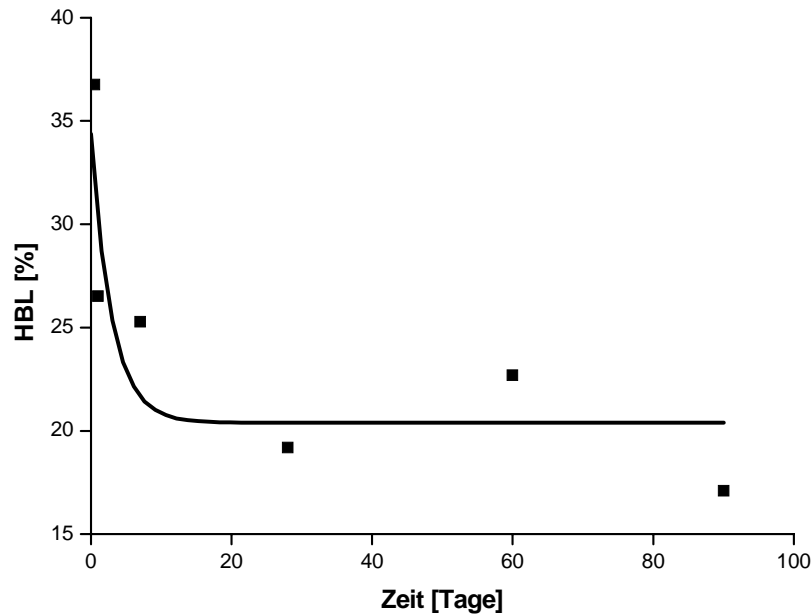


Abb. 27: HBL von formaldehydexponierten Wollproben in Abhängigkeit von der Lagerzeit (30 μ mol Formaldehyd, 56% rel. Feuchte, 22°C). Die Kurve entspricht einer Anpassung entsprechend Gl. 20

Die Abnahme der HBL mit der Lagerzeit ist zu Beginn sehr groß und nimmt im Laufe von 3 Monaten ab. Aus der Regressionsanalyse (Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,79$) ergibt sich als Grenzwert zum Zeitpunkt $t = \infty$ eine HBL von 20,4% ($\pm 2,3\%$) und eine Halbwertszeit von $\tau = 2$ Tagen.

4.6.3.3 Pronaselöslichkeit

Um einen Hinweis auf eine Reaktion des Formaldehyds in den nicht-keratinischen Bereichen der Wolle zu erhalten, wurde die Pronaselöslichkeit (PL) der formaldehydexponierten Wollproben bestimmt. Auch hier zeigt sich der Einfluss der Lagerzeit auf die enzymatische Abbaubarkeit der Wolle. Mit steigender Lagerzeit nimmt die Pronaselöslichkeit ab (Abb. 28). Zur analytischen Beschreibung der Messpunkte wird eine Reaktion 1. Ordnung entsprechend Gl. 21 zugrunde gelegt.

$$(PL)_{(t)} = (PL)_{\infty} + \Delta(PL) \cdot e^{-kt} \quad (21)$$

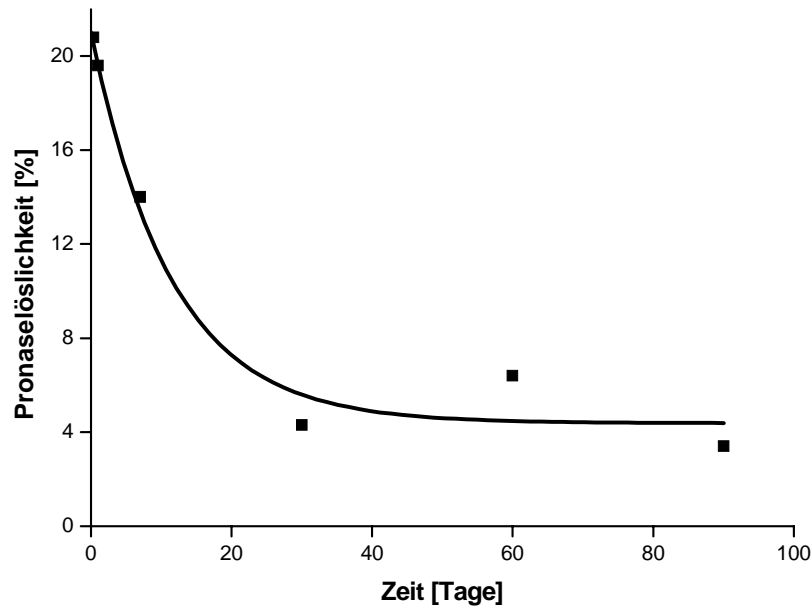


Abb. 28: Pronaselöslichkeit formaldehydexponierter Wollproben in Abhängigkeit der Lagerzeit (30 μmol Formaldehyd/g Wolle, 56% rel. Feuchte, 22°C). Die Kurve entspricht einer Anpassung entsprechend Gl. 21

Die Abnahme der Pronaselöslichkeit mit der Lagerzeit ist im Gegensatz zur HBL zu Beginn (am 1. Tag) gering, erreicht aber nach 1 bis 3 Monaten ein größeres Ausmaß. Als Grenzwert zum Zeitpunkt $t = \infty$ ergibt sich aus der Regressionsanalyse (Korrelationskoeffizient $R^2 = 0,98$) eine Pronaselöslichkeit von 4,4% ($\pm 1,0\%$). Die Halbwertszeit der Pronaselöslichkeitsabnahme errechnet sich zu $\tau = 8$ Tagen. In dieser um den Faktor 4 größeren Halbwertszeit im Vergleich zur HBL zeigt sich eine verzögerte Reaktion des Formaldehyds zu vernetzenden Produkten in den nicht-keratinischen Bereichen der Wollfaser. Ursache dieser Verzögerung ist der geringere Anteil an freien Lysin-, Asparagin- und Glutaminresten in den Proteinen der nicht-keratinischen Bereiche (Endocuticula, intermakrofibrillärer Zement und Zellkernreste). Ein Teil dieser Aminosäuren ist in den Isodipeptidbindungen N^ϵ -(β -asparagyl)lysin und N^ϵ -(γ -glutamyl)lysin miteinander verbunden und steht für eine Reaktion mit Formaldehyd nicht zur Verfügung.

Eine Quantifizierung der Formaldehydanteile in den einzelnen morphologischen Komponenten der Wolle ist durch Löslichkeitstests nicht möglich. Im nächsten Kapitel werden durch Analytik an ausgewählten Aminosäuren Hinweise auf das Ausmaß der Formaldehydreaktion mit dem Wollprotein gegeben.

4.6.4 Nachweis der durch Formaldehyd derivatisierten Aminosäuren der Wollproteine

Sowohl die Methylol- als auch die Methylenderivate der Wollproteine sind mehr oder weniger säurelabil und lassen sich durch die übliche Hydrolyse-Bearbeitung (saure Totalhydrolyse, enzymatische Totalhydrolyse), die einer Aminosäureanalyse vorgeschaltet sind, nicht quantitativ bestimmen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gesonderte Methoden, wie sie in Kapitel 2.4.2 beschrieben sind, für die Aminosäuren Lysin, Tyrosin und Tryptophan zur Bestimmung der Reaktion mit Formaldehyd herangezogen.

4.6.4.1 Lysin

Mittels Cyanethylierung wurde auf indirektem Weg geprüft, ob eine Reaktion des Formaldehyds mit der NH_2 -Gruppe stattfindet. Die Cyanethylierung wurde bei alkalischem pH-Wert durchgeführt, bei dem angenommen werden kann, dass zumindest die Methylenbrücken nicht zerstört werden. Diese Annahme stützt sich auf die Tatsache, dass sowohl bei der HBL, als auch bei der zur elektrophoretischen Analyse notwendigen Extraktion der Wollproteine aus der Faser, die auch im alkalischen Milieu durchgeführt wird, die Methylenbrücken intakt bleiben und nachgewiesen werden konnten.

In Vorversuchen konnte durch Inkubation der Insulin A-Kette (30 μmol Formaldehyd/2,5mg Insulin) mit einem Überschuss an Formaldehyd und nachfolgender Cyanethylierung sichergestellt werden, dass die durch Formaldehyd induzierten spezifischen Modifizierungen an der ϵ -Aminogruppe des Lysins unter Analysenbedingungen stabil sind. Nach Formaldehydinkubation der Insulin A-Kette wurden nach Cyanethylierung 100% des Lysins als „gebundenes Lysin“ nachgewiesen. Dieses Ergebnis beweist, dass das Methylenderivat des Lysins unter den Bedingungen der Cyanethylierung stabil ist und so die Cyanethylierung eine geeignete Methode zur Bestimmung der Methylenbrücke darstellt.

In der Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Tab. 14 zusammengefasst sind, wurde der Anteil an „gebundenem“ Lysin in Abhängigkeit von der Lagerzeit der emissionsdicht verpackten Wollprobe bestimmt. Dabei betrug die Expositionsmenge jeweils 30 μmol Formaldehyd bei 22°C und 56% rel. Feuchte.

Tab. 14: Prozentualer Anteil an „gebundenem“ Lysin in formaldehydexponierten Wollproben, in Abhängigkeit von der Lagerzeit (30 μ mol Formaldehyd, 56% rel. Feuchte, 22°C)

Lagerzeit	„gebundenes“ Lysin [%]
Referenz	12,6
24h	15,1
2 Monate	14,4
5 Monate	16,1

Bei der Cyanethylierung wird in der Wollfaser vorliegendes Isodipeptid (N^{ϵ} -(γ -Glutamyl)-Lysin und N^{ϵ} -(β -Asparagyl)-Lysin) mitbestimmt, wodurch sich schon für das unbehandelte Material ein Grundwert ergibt, der zu 12,6% bestimmt wurde. Der Anteil an „gebundenem“ Lysin erhöhte sich durch die Formaldehydbehandlung und stieg mit der Lagerzeit etwas an. Auf Basis der Cyanethylierung lässt sich nur eine vergleichsweise geringe Erhöhung des „gebundenen“ Lysins durch Methylenbrückenbildung nachweisen. Dies scheint mit den stark verringerten Extraktionswerten bei der elektrophoretischen Analyse sowie HBL und Pronase-löslichkeit nicht vereinbar zu sein. Doch zeigen Arbeiten von Claßen, dass eine Erhöhung des „gebundenen“ Lysins auf 13 bis 16% durch Bildung thermisch induzierter, neuer Isodipeptidbindungen zu einer deutlichen Abnahme der Extrahierbarkeit der Proteine führt [63]. Schon die Einführung weniger intermolekularer Netzbrücken kann eine deutliche Abnahme der Löslichkeit nach sich ziehen, da schon durch Ausbildung einer intermolekularen Netzbrücke pro Molekül diese Proteinkette nicht mehr aus der Faser freigesetzt werden kann.

4.6.4.2 Tyrosin

Die verwendete indirekte Analyseverfahren nach Ceriotti und Spandrio [65] unterscheidet nicht zwischen mono-ortho-substituierten Tyrosinresten und underivatisierten Tyrosinresten, denn laut Literatur [66] wird die Bildung des Chromophor aus 1-Nitroso-2-naphthol und Tyrosin nur dann verhindert, wenn Tyrosin in beiden Orthopositionen derivatisiert ist. In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass es kein colorimetrisches Verfahren gibt, das es erlaubt, mono-ortho-substituierte Phenole zu bestimmen [66].

Vor diesem Hintergrund ist es nicht weiter verwunderlich, dass die Analyse einer 30 μmol Formaldehyd exponierten Wollprobe keine signifikante Abnahme an Tyrosin anzeigt. Bei Erhöhung der Sorptionsmenge auf 196 μmol (22°C, 75% rel. Feuchte) konnte allerdings eine Tyrosinabnahme festgestellt werden. Es wurde ein Tyrosingehalt von 261,9 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ (Referenz: 270,2 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) gemessen. Dies entspricht einer Reduktion von 8,3 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ oder 3,1%, bezogen auf die unbehandelte Referenzprobe.

Bei Versuchen in Lösung und unter drastischen Bedingungen (95°C mit 0,67 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ Formaldehyd) konnten Reddie et al. eine Mindestformaldehydkonzentration in der Wolle bestimmen, ab der eine Di-ortho-Reaktion an Tyrosinresten festgestellt wurde [66]. Sie liegt bei ca. 1,2% Formaldehyd in der Wolle (ca. 400 μmol Formaldehyd pro Gramm Wolle). Dass sich bei Reaktionen aus der Gasphase schon bei geringeren Formaldehydkonzentrationen in der Wollfaser Di-ortho-Derivate indirekt nachweisen lassen, ist erstaunlich, denn die Zweitsubstitution am Tyrosin ist auf Grund entropischer Effekte am Aromaten verlangsamt. Zudem gibt es auch noch andere reaktive Aminosäuren in den Wollproteinen. Dass es trotzdem zu Di-ortho-Produkten kommt, hängt vermutlich mit den Fasereigenschaften unterhalb des Glaspunktes zusammen. Die Wolle befindet sich im Gegensatz zur Reaktion in Lösung nicht im plastischen, verformbaren und gequollenen Zustand, sondern im harten, glasartigen Zustand unterhalb des Glaspunktes. Viele morphologische Bereiche sind schwer zugänglich, so dass eine Zweitsubstitution an schnell erreichbaren Tyrosinresten erleichtert wird, vorausgesetzt die Diffusionsgeschwindigkeit in die schwerer zugänglichen Bereiche ist kleiner als die Reaktionsgeschwindigkeit der Zweitsubstitution am Tyrosinrest.

4.6.4.3 Tryptophan

Zur indirekten Bestimmung des mit Formaldehyd derivatisierten Tryptophans wurde die durch Schäfer [73] optimierte Methode von Cegarra und Gacen [72] eingesetzt. Im Gegensatz zur Tyrosinbestimmung ergab die Tryptophanbestimmung auch bei den kleinen Formaldehydexpositionsmengen von 30 μmol deutliche Trp-Abnahmen. Bei einer Formaldehydsorptionsmenge von 29,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ wurde ein um 5,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ verringerter Trp-Gehalt gemessen (Referenz Trp-Gehalt: 39,1 $\mu\text{mol}/\text{g}$). Dies ist eine Reduktion um 14%, d. h. dieser Anteil des Tryptophans hat mit Formaldehyd reagiert und ist deutlich höher als der beim Lysin (2,5% nach 24h und 3,5% nach 5 Monaten unter gleichen Bedingungen). Der Vergleich mit Tyrosin ist aufgrund der Zweitsubstitutionsproblematik nicht möglich.

Die gleiche Beobachtung machten Reddie et al. [66]. Sie beobachteten bei Reaktionen in Lösung bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen einen Tryptophanrückgang, der deutlich höher war als die Abnahme des „freien“ Lysins. Die daraus resultierende Schlussfolgerung der höheren Reaktivität des Tryptophans kann durch die hier dargestellten Versuche auf die Gasphase übertragen werden.

4.7 Beeinflussung der Bindungsstabilität durch externe und interne Parameter

Der Einfluss von rel. Feuchte, Temperatur, Formaldehydkonzentration, pH-Wert und Verarbeitung der Wolle auf die Sorptionskinetik wurde in Kapitel 4.5 analysiert und bewertet. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie sich die Bindungsstabilität des sorbierten Formaldehyds und damit das Verhältnis von physisorbiertem und chemisorbiertem Formaldehyd durch Variation dieser Parameter verändert. Das Vorliegen von zusätzlichen Vernetzungen in Form von Methylenbrücken und die Abhängigkeit ihrer Bildung von der Zeit wurde in Kapitel 4.6 diskutiert. Die Abnahme des desorptiv und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds mit der Sorptions- bzw. Lagerzeit konnte gezeigt werden und wurde auf die Zunahme an chemisorbiertem Formaldehyd zurückgeführt.

Inwieweit oben benannte interne und externe Parameter einen Einfluss auf die im letzten Kapitel nachgewiesenen Bindungen zwischen Wollprotein und Formaldehyd haben, wird im Folgenden aufgezeigt.

4.7.1 Abhängigkeit von der rel. Feuchtigkeit

Wie bei der Sorption sollte auch bei der Desorption die rel. Feuchte eine wichtige Rolle spielen. Um diesen Aspekt näher zu beleuchten, wurden verschiedene Messreihen aufgenommen. Im Anschluss an eine Exposition mit 30 μmol Formaldehyd bei unterschiedlichen rel. Feuchten wurden Desorptionsversuche (24h) durchgeführt. Die rel. Feuchten waren sowohl bei der Exposition als auch im Desorptionsschritt identisch. In Abb. 29 sind die prozentualen Desorptionsmengen, bezogen auf die sorbierte Menge Formaldehyd, gegen die rel. Feuchte aufgetragen.

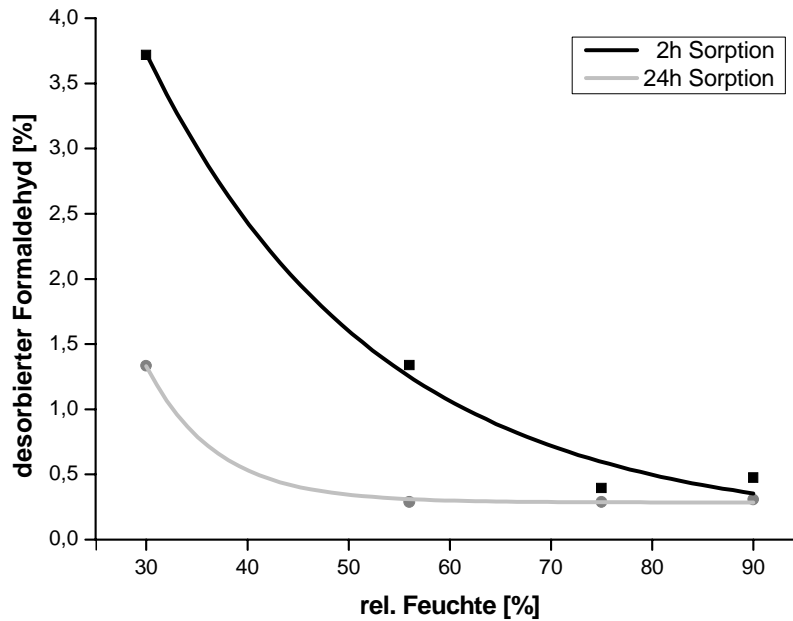


Abb. 29: Prozentuale Desorption (24h) bezogen auf die sorbierte Menge Formaldehyd in Abhängigkeit von der rel. Feuchte und der Sorptionszeit

Je kürzer die Sorptionszeit desto höher liegen die Werte für desorbierten Formaldehyd. Diese Abhängigkeit von der Sorptionszeit lässt sich mit den oben beschriebenen, langsam sich einstellenden Gleichgewichten erklären (Kapitel 4.5.1.1). Bei niedrigen rel. Feuchten (30%, 56%) wird im Fall einer kurzen Expositionszeit deutlich mehr Formaldehyd desorbiert als bei höheren rel. Feuchten (75, 90%). Bei 75 und 90% liegen die Desorptionswerte für eine 2-stündige Sorption schon auf dem niedrigen Niveau, das auch nach einer Expositionszeit von 24h gemessen wird. Hier wird die stark beschleunigte Sorption bei hohen rel. Feuchten deutlich, die eine reduzierte Desorption nach sich zieht, verursacht durch eine beschleunigte Chemisorption durch die Proteine der Wolle.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Desorption bei von der Exposition abweichender rel. Feuchte geprüft. Dazu wurde ein Wollvlieses mit 30 μmol Formaldehyd (56% rel. Feuchte, 22°C) 24h lang exponiert. Der anschließende 24-stündige Desorptionsschritt wurde bei gleicher Temperatur, aber drei unterschiedlichen Feuchten (30%, 56% und 90%) durchgeführt. In Tab. 15 sind die jeweiligen Desorptionskonzentrationen (C_{des}) in der Versuchsatmosphäre den Formaldehydkonzentrationen in der Wolle (C_{sorb}) gegenübergestellt.

Tab. 15: Variation der rel. Feuchte bei der Desorption nach Exposition 24h mit 30 μ mol Formaldehyd bei 56% rel. Feuchte und 22°C

rel. Feuchte [%]	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	C_{des} [$\mu\text{mol (2,5L)}^{-1}$]	Desorption [%]
30	29,65	0,08	0,27
56	29,49	0,17	0,58
90	29,56	0,25	0,85

Je niedriger die rel. Feuchte während der Desorption war, desto weniger Formaldehyd wurde freigesetzt. Dieses Ergebnis ist auf den ersten Blick überraschend, da Abb. 29 die umgekehrte Abhängigkeit von der Feuchtigkeit darstellt. Entscheidend ist aber die rel. Feuchte während der Sorption. Ist die rel. Feuchte bei der Sorption niedrig (30%) und die Expositionszeit kurz, ist die anschließende Desorption hoch (Abb. 29). Eine mögliche Erklärung liegt im unterschiedlich hohen Anteil an physikalisch schwach an das Faserprotein gebundenem Formaldehyd, das leicht wieder frei gesetzt wird. Findet die Sorption bei 56% rel. Feuchte statt, ist der Anteil niedriger als bei 30% rel. Feuchte, denn die Chemiesorption ist weiter fortgeschritten. Diese Interpretation der Desorptionswerte wurde durch Untersuchungen mittels Elektrophorese und Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds bestätigt.

Wie in Kapitel 4.5.1 dargestellt, steigt mit zunehmender rel. Feuchte die Sorptionsgeschwindigkeit für die Formaldehydaufnahme. Inwieweit die rel. Feuchte während der Sorption zusätzlich einen Einfluss auf die Bindungsstabilität hat, soll durch Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds gezeigt werden. In Tab. 16 sind die Messergebnisse nach einer 24-stündigen Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd in Abhängigkeit von der rel. Feuchte aufgeführt.

Tab. 16: Hydrolytisch abspaltbarer Formaldehyd nach Exposition mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd (24h, 22°C) bei verschiedenen rel. Feuchten

rel. Feuchte [%]	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Abspaltung [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Abspaltung [%]
30	27,0	9,91	36,7
56	29,5	10,31	35,0
75	29,6	10,43	35,2
90	29,6	9,53	32,2

Die Unterschiede zwischen den vier rel. Feuchten sind gering. Die prozentuale hydrolytische Abspaltung sinkt mit zunehmender rel. Feuchte leicht ab. Zur besseren Einordnung dieses kleinen Effektes im Vergleich zur Abhängigkeit von der Expositionszeit ist in Abb. 30 der prozentuale Anteil des extrahierbaren Formaldehyds gegen die Expositionszeit für die rel. Feuchten 30 und 90% aufgetragen. Die Ergebnisse der Messungen bei 56 und 75% rel. Feuchte ergeben Kurvenverläufe, die zwischen den dargestellten Kurven liegen. Diese Kurven wurden der Übersicht halber nicht dargestellt.

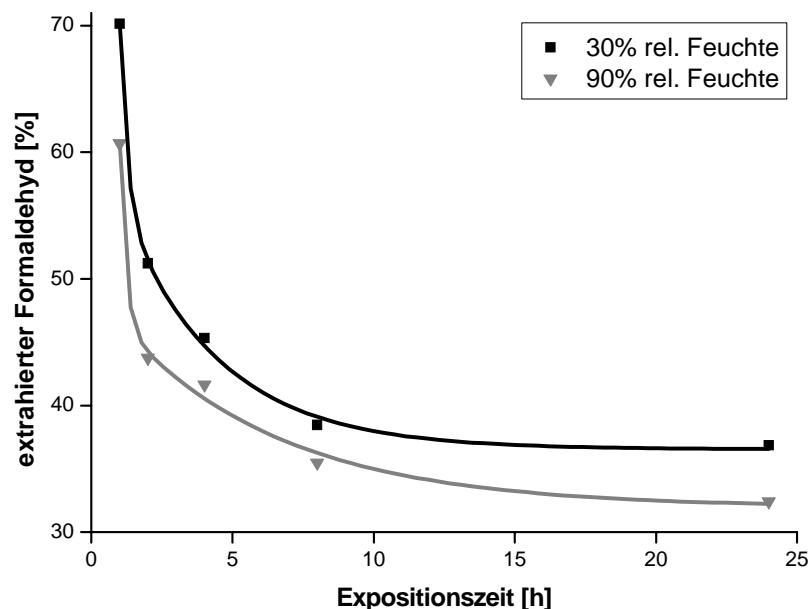


Abb. 30: Prozentualer Anteil des hydrolytisch extrahierbaren Formaldehyds nach Japan-Gesetz-112 in Abhängigkeit von der Expositionszeit und der rel. Feuchte

Mit Zunahme der Expositionsdauer und der rel. Feuchte sinkt der hydrolytisch abspaltbare Formaldehydanteil. Der Einfluss der rel. Feuchte, der durch die Differenz der beiden Kurven

angezeigt wird, ist nach 1h Expositionsdauer noch groß (ca. 10 Prozentpunkte). Er sinkt nach 24h auf knapp 5 Prozentpunkte ab und fällt nach einigen Monaten Lagerzeit der Wollproben unter 1 Prozentpunkt ab (hier nicht gezeigt). Die Abhängigkeit von der Lagerzeit über einen Zeitraum von 8 Monaten ist in Abb. 24 (Kap. 4.6.2) für eine rel. Feuchte von 56% wiedergegeben.

Die Abhängigkeit der Vernetzung in der Wolle von der Reaktionszeit bzw. von der Lagerzeit wurde in Kapitel 4.6.3 dargestellt. In Abb. 31 wird der Einfluss verschiedener rel. Feuchten anhand der densitometrischen Vermessung der Elektropherogramme dargestellt.

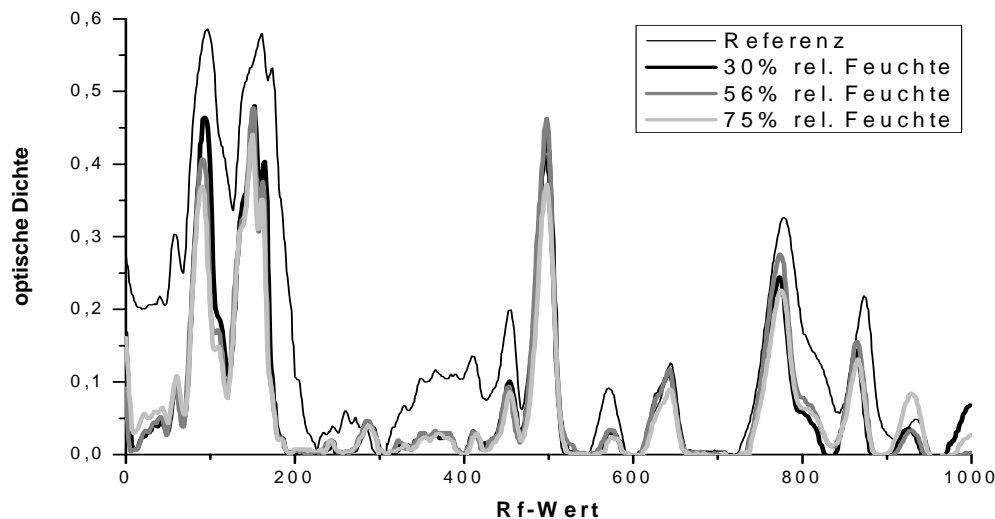


Abb. 31: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten Wollproben in Abhängigkeit von der rel. Feuchte während der Exposition (30µmol, 24h, 22°C)

Die Unterschiede in der Extrahierbarkeit der Wollproteine zwischen den drei rel. Feuchten 30, 56 und 75% sind relativ klein und korrelieren mit den jeweiligen Formaldehydkonzentrationen in der Wolle ($28,3\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ für 30% ; $29,6\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ für 56% und $29,8\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ für 75% rel. Feuchte). Die Unterschiede zwischen den in der Faser vorliegenden Formaldehydkonzentrationen sind sehr gering. Dies lässt eine Abhängigkeit der Vernetzung von der rel. Feuchte vermuten.

Wird die Wolle aber bei 100% rel. Feuchte exponiert, wird eine deutlich stärkere Herabsetzung der Löslichkeit der Wollproteine beobachtet. Schon nach einstündiger Exposition der Wolle kann kein elektrophoretisches Fraktionierungsmuster mehr nachgewiesen werden. Es können keine Proteine aus der Wolle herausgelöst werden, wie aus Abb. 32 deutlich wird.

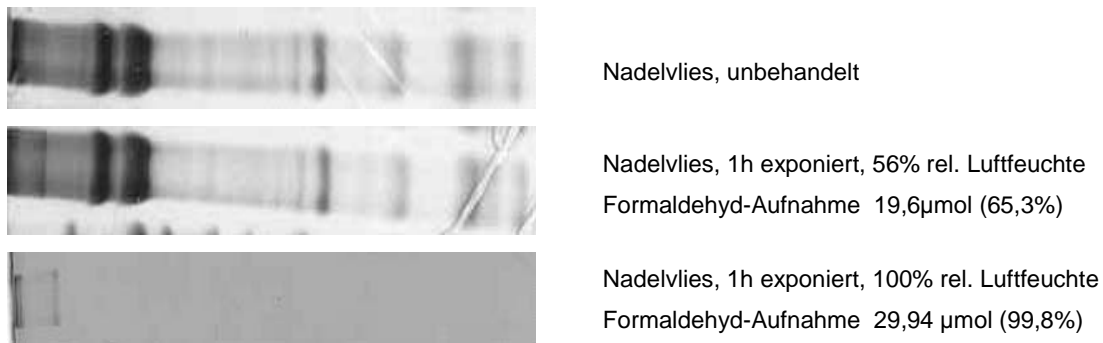


Abb. 32: Elektrophoretische Fraktionierung von unbehandelten und mit 30 μ mol Formaldehyd exponierten Wollproben

Zum Vergleich ist das Elektropherogramm einer unbehandelten Referenzprobe sowie einer Vergleichsprobe abgebildet. Die Vergleichsprobe wurde 1h bei 22°C und 56% rel. Feuchte mit 30 μ mol Formaldehyd exponiert. Obwohl 19,6 μ mol Formaldehyd absorbiert sind, kann noch keine Vernetzung nachgewiesen werden. Hier zeigt sich der Einfluss der rel. Feuchte und damit des Wassergehalts der Wollproben auf die Vernetzungsgeschwindigkeit der Proteine.

Wasser wirkt in der Wolle als Weichmacher. Bei einer rel. Feuchte von ca. 80% wird bei Raumtemperatur der Glaspunkt der Wolle überschritten. Dies führt zu einer beschleunigten Diffusion des Formaldehyds in die Faser, was zu einer höheren Formaldehydkonzentration im Inneren der Faser führt. Aufgrund der höheren Beweglichkeit der Proteinketten kommt es zu einer schnelleren Abbindung des Formaldehyds in Form von Methylenbrücken, woraus eine stärkere Abnahme der Löslichkeit der Wollproteine resultiert.

Diese Abhängigkeit von der rel. Feuchte zeigt, dass nicht nur die Sorptionsgeschwindigkeit mit ihr steigt, sondern auch die Reaktionsgeschwindigkeit von hydrolysestabilen Bindungen (vernetzende Methylenbrücken) des Formaldehyds. Für die Bindung mit einzelnen Aminosäureresten kann dies beispielhaft an Tryptophan gezeigt werden. In Tab. 17 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 17: Tryptophan-Abnahme nach 24h Exposition mit 30 μmol Formaldehyd bei 22°C in Abhängigkeit von der rel. Feuchte. Tryptophangehalt der unbehandelten Referenz: 39,1 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

rel. Feuchte [%]	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Abnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	FA an Trp gebunden [%]
30	27,7	5,3	19
56	29,5	5,6	19
75	29,6	7,2	24
90	29,6	6,9	23

Die Anteile des an Tryptophan gebundenen Formaldehyds lassen sich in zwei Gruppen teilen. 19% für die niedrigen und 23 bzw. 24% für die hohen rel. Feuchten. Hier macht sich das Überschreiten der Glastemperatur bemerkbar, wodurch die Proteinketten beweglicher werden, und so eine Reaktion mit Formaldehyd erleichtert und beschleunigt wird.

4.7.2 Abhängigkeit von der Formaldehydkonzentration

Mit steigender Formaldehydkonzentration bei der Exposition der Wolle kann eine steigende Vernetzung der Proteine im Elektropherogramm nachgewiesen werden. Abb. 33 zeigt den unterschiedlichen Vernetzungsgrad anhand der densitometrischen Muster der Wollproteine nach Exposition mit 3 μmol , 10 μmol , 30 μmol und 60 μmol .

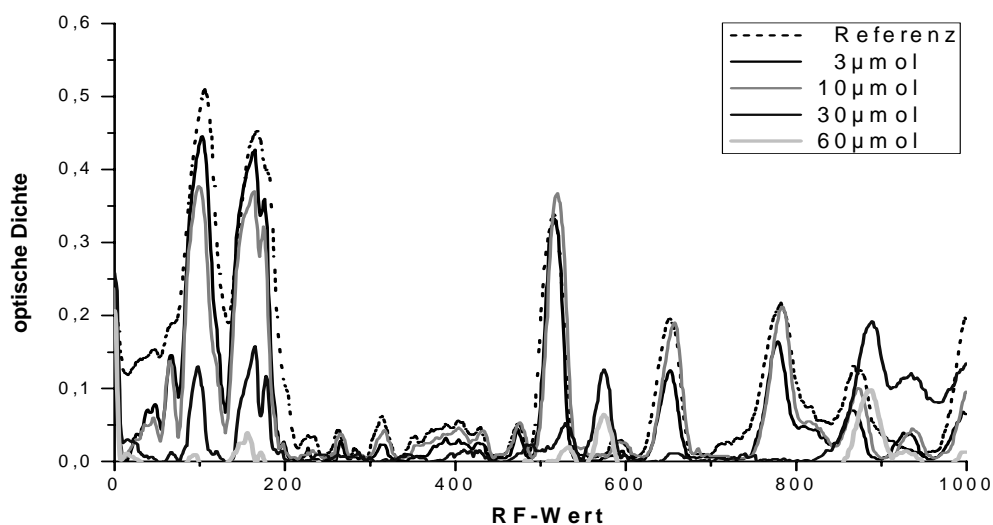


Abb. 33: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten Wollproben in Abhängigkeit von der Expositionsmenge (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte)

Aus Abb. 33 wird deutlich, dass die Vernetzung der Wollproteine durch Formaldehyd konzentrationsabhängig ist. Die Vernetzung beginnt bei kleinen Formaldehydkonzentrationen in den Keratinintermediärfilamenten (KIFs) und weitet sich erst bei höheren Konzentrationen auf die keratinassoziierte Proteine (KAPs) aus. Untersuchungen aus der Literatur an formaldehydexponierter Wolle (z. B. [85][86]) beschreiben sowohl eine Vernetzung der Proteine der KIFs als auch der KAPs. Diese Untersuchungen basieren auf Behandlung der Wolle mit hohen Formaldehydkonzentrationen in wässriger Lösung, die einen hohen Anteil an methylengebundenem Formaldehyd in allen morphologischen Komponenten nach sich zieht. Bei der hier durchgeführten Behandlung in der Gasphase mit vergleichsweise geringen Formaldehydkonzentrationen lässt sich durch elektrophoretische Analyse differenziert zeigen, dass die Reaktion des Formaldehyds im Cortex in den KIF-Proteinen beginnt. Die Aminosäurezusammensetzung der KIF-Proteine (Tab. 18) zeigt einen hohen Gehalt an Lysin sowie an Arginin, Glutaminsäure und Asparaginsäure [85], womit eine hohe Dichte potentieller Reaktionspartner für Formaldehyd in den KIFs vorliegt. Glutamin- und Asparaginsäure liegen zu einem hohen Prozentsatz als Asparagin bzw. Glutamin in der Faser vor [38], werden aber bei der sauren Hydrolyse in Asparagin- bzw. Glutaminsäure umgewandelt.

Tab. 18: Aminosäurezusammensetzung verschiedener Wollcortexproteine [53]:
 KIFs: Keratin-intermediärfilament-Proteine,
 KAPs: Keratinassoziierte Proteine,
 HS: schwefelreiche Proteine,
 HGT: glycin- und tyrosinreiche Proteine

Aminosäure	KIFs	HS	KAPs	HGT
Asparagin	9,6	2,3		5,1
Threonin	4,8	10,2		5,0
Serin	8,1	13,2		22,7
Glutamin	16,9	7,9		1,3
Prolin	3,3	12,6		8,3
Glycin	5,2	6,2		61,2
Alanin	7,7	2,9		2,6
Valin	6,4	5,3		11,9
Cystin	6,0	22,1		7,4
Methionin	0,6	0		0
Isoleucin	3,8	2,6		0,4
Leucin	10,2	3,4		10,8
Tyrosin	2,7	2,1		35,3
Phenylalanin	2,0	1,6		14,8
Lysin	4,1	0,6		0,8
Histidin	0,6	0,7		1,2
Arginin	7,9	6,2		10,1

Die Ergebnisse der Cyanethylierung bestätigen eine verstärkte Methylenbrückenbildung über die ϵ -Aminogruppe des Lysins (Tab. 19).

Tab. 19: Prozentualer Anteil an „gebundenem“ Lysin in Abhängigkeit von der Expositionsmenge an Formaldehyd bezogen auf die Gesamtmenge Lysin

Expositionsmenge	„gebundenes“ Lysin
[μmol]	[%]
Referenz	12,6
30	15,1
60	24,6
100	26,8

Mit steigender Expositionszeit erhöht sich erwartungsgemäß die Menge an „gebundenem“ Lysin. Für Tryptophan wurden die in Tab. 20 zusammengestellten Werte bestimmt.

Tab. 20: Tryptophan-Abnahme bei verschiedenen Formaldehydkonzentrationen in der Wolle (22°C und 56% rel. Feuchte)

C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Referenz [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Abnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Abnahme [%]	FA an Trp gebunden [%]
29,5	39,1	5,6	14	19
196,1	42,4	19,7	46	10

Erwartungsgemäß und analog dem Lysin fällt mit steigender Formaldehydkonzentration in der Wolle auch der Tryptophan-Gehalt. Der Anteil des Formaldehyds, der an Tryptophan gebunden ist, fällt bezogen auf den Gesamtformaldehydgehalt in der Faser aber ab. Aus der Literatur ist dieses Verhalten für Reaktionen in Lösung bekannt [66].

4.7.3 Abhängigkeit von der Temperatur

Reddie et al. beobachten bei der Sorption von Formaldehyd aus der Lösung eine Erhöhung der Formaldehydbindung in Abhängigkeit von der Temperatur [81].

Um den Temperatureinfluss auf die Vernetzung in der Wollfaser zu ermitteln, wurde den Standardbedingungen bei 22°C eine zweistündige Exposition bei 50°C gegenübergestellt. Dies führt zu einer stärkeren Abnahme der Extrahierbarkeit der Wollproteine als nach einer 24h-Exposition bei 22°C (Abb. 34).

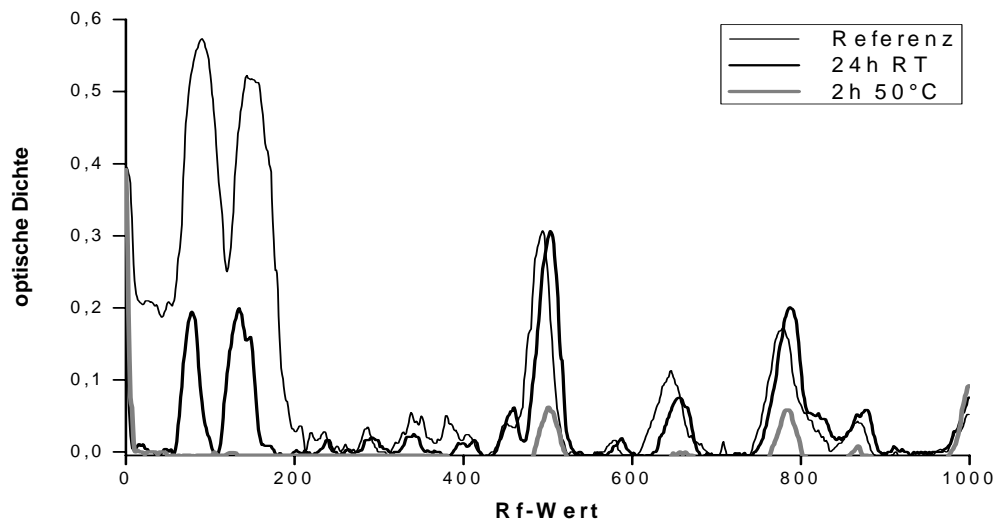


Abb. 34: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten ($30\mu\text{mol}$) Wollproben. Exposition bei 22°C über 24h und bei 50°C über 2h jeweils bei 56% rel. Feuchte

Die elektrophoretische Analyse des bei 50°C über 2h exponierten Wollvlieses zeigt eine weitestgehende Vernetzung der KIFs und KAPs. Dies lässt auf eine verstärkte Bildung von Methylenbrücken bei Erhöhung der Temperatur schließen.

Es kann angenommen werden, dass sich durch Erhöhung der Temperatur der Diffusionskoeffizient in die Faser deutlich erhöht [87], so dass im Faserinneren eine höhere Formaldehydkonzentration vorliegt als nach einer Exposition bei Raumtemperatur. Durch die Temperaturerhöhung werden aber auch Teilreaktionen beschleunigt. Weiterhin nähert sich die Faser ihrer Glasatemperatur, die Proteinketten werden beweglicher, so dass es zu sterisch günstigeren Konstellationen kommen kann, die eine Methylenbrückenbildung begünstigen, und folglich zu einer Herabsetzung der Löslichkeit führen.

Tab. 21 zeigt den Anteil an „gebundenem“ Lysin nach Formaldehydexposition bei 50°C im Vergleich zu einer Exposition bei Raumtemperatur.

Tab. 21: Prozentualer Anteil an „gebundenem“ Lysin nach Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd in Abhängigkeit von der Expositionstemperatur und -dauer

Expositionsbedingungen	„gebundenes“ Lysin [%]
Referenz	12,6
22°C, 24h	15,1
50°C, 2h	13,6

Obwohl die elektrophoretische Analyse eine deutlich stärkere Vernetzung anzeigt, lässt der geringere Anteil an gebundenem Lysin nach 2h und 50°C Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd im Vergleich zur 24-stündigen Exposition bei 22°C, darauf schließen, dass neben der Bildung von Methylenbrücken unter Beteiligung des Lysins noch andere Vernetzungsprodukte entstehen, die zu einer Herabsetzung der Löslichkeit der Wollproteine führen.

4.7.3.1 Desorption bei hoher Temperatur

Sorptions- und Desorptionsvorgänge zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Bei einer reinen Physisorption sollte bei Temperaturerhöhung eine Erhöhung der Desorption zu beobachten sein. So ist z. B. die Wasseraufnahme durch Wolle eine reine Physisorption, bei der diese Temperaturabhängigkeit zu beobachten ist. In der folgenden Versuchsreihe wurde das Desorptionsverhalten eines mit Formaldehyd beladenen Wollnadelvlieses bei 50°C untersucht.

Die Exposition erfolgte über 24h mit 30 μ mol Formaldehyd bei 56% Feuchte und 22°C. Es wurde folgende Restformaldehydkonzentration (C_{atm}) in der Versuchsatmosphäre und Formaldehydgehalt (C_{sorb}) der Wollprobe gemessen:

$$C_{atm} = 0,41\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}; \quad C_{sorb} = 29,59\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$$

Im anschließenden Desorptionsschritt wurde auf 50°C erhitzt, ebenfalls unter Beibehaltung einer rel. Feuchte von 56%. Nach verschiedenen Desorptionszeiten wurden die in Tab. 22 aufgeführten, desorbierten Formaldehydkonzentrationen ermittelt.

Tab. 22: Desorption von Wollproben, die bei 22°C, 24h mit 30µmol Formaldehyd exponierten wurden

Desorption bei 50°C	C_{des}
[h]	[µmol·(2,5L) ⁻¹]
2	0,83
2,5	0,66
4	0,42
6	0,33
24	0,21

Nach 2h sind 0,83µmol desorbiert, das entspricht 2,8% des sorbierten Formaldehyds. Mit der Desorptionsdauer nimmt dieser Wert allerdings kontinuierlich bis auf 0,21µmol (0,7% des sorbierten Formaldehyds) nach 24h ab. Dieses Ergebnis ist bei Annahme einer Temperaturabhängigkeit analog einem technischen Adsorbens unerwartet. Bei mikroporösen Adsorbentien ist bei steigender Temperatur zu erwarten, dass sich der Desorptionsprozess beschleunigt, weiterhin sollte sich das Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption zu Gunsten der Desorption verschieben.

Im Fall der Formaldehydaufnahme von Wolle sind zwei Prozesse gegenläufiger Natur zu betrachten. Durch die Temperaturerhöhung stellt sich ein neues Gleichgewicht zwischen Atmosphäre und physikalisch gebundenem Formaldehyd ein. Dieses Gleichgewicht liegt weiter auf der Seite von freiem Formaldehyd (in der Atmosphäre). Es stellt sich schnell ein und führt zu dem hohen Desorptionswert nach 2h. Als gegenläufiger Effekt scheint sich das Gleichgewicht zwischen locker gebundenem und chemisch fest gebundenem Formaldehyd in der Wollfaser zu Gunsten der festen Bindung zu verschieben. Dieses zweite Gleichgewicht stellt sich mit einer kleineren Geschwindigkeitskonstante ein, beeinflusst die Gesamtbilanz $C_{atm} : C_{abs}$ nach 24h aber stärker. Dies zeigt sich in dem Wert $C_{des}(24h) = 0,21\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$, der nur halb so hoch liegt wie der Vergleichswert bei 22°C ($0,41\mu\text{mol}\cdot(2,5\text{L})^{-1}$).

Im Folgenden sollte durch elektrophoretische Analytik überprüft werden, inwieweit es sich bei der Freisetzung von Formaldehyd nach Temperaturerhöhung um oberflächlich, physikalisch gebundenen Formaldehyd oder aber auch um kovalent gebundenen Formaldehyd handelt. So wird beschrieben, dass als Oxymethylen gebundener Formaldehyd als Reservoir

für eine Freisetzung vermutet wird [88]. Abb. 35 zeigt die Ergebnisse der elektrophoretischen Analyse vor und nach der zweistündigen Desorption bei 50°C.

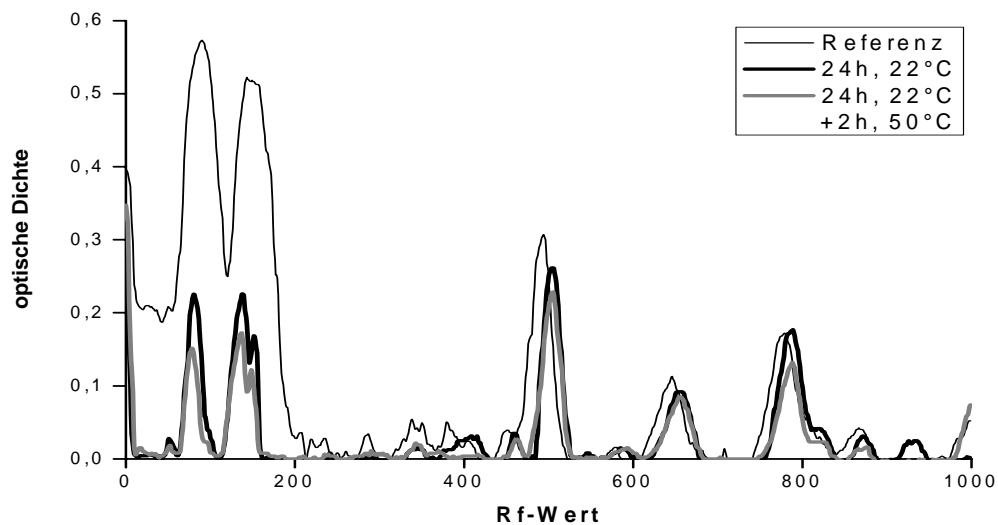


Abb. 35: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten Wollproben (30 μ mol, 24h, 22°C, 56% rel. Feuchte) vor bzw. nach einer zusätzlichen zweistündigen Exposition bei 50°C

Wie oben beschrieben, führt die Erhöhung der Reaktionstemperatur während der Formaldehydexposition zu einer zusätzlichen Vernetzung der Wollproteine. Dies beschränkt sich nicht nur auf die Expositionstemperatur, sondern gilt auch für die Temperatur, die nach der Begasung auf die Wolle einwirkt. Wie Abb. 35 zeigt, bewirkt auch eine nachträgliche zweistündige Inkubation der formaldehydexponierten Wolle eine weitere Herabsetzung der Löslichkeit der Wolle. Dieses Ergebnis bestätigt die oben diskutierten Beobachtungen, dass nach einer Exposition der Wolle mit Formaldehyd neben einer Desorption physikalisch gebundenen Formaldehyds eine weitere Abreaktion des Formaldehyds in der Faser stattfindet.

4.7.4 Abhängigkeit vom pH-Wert der Wolle

In Kapitel 4.5.3 konnte eine Abhängigkeit der Sorptionsgeschwindigkeit vom pH-Wert der Wolle festgestellt werden. Inwieweit die Absenkung des pH-Wertes in der Wolle auf 3,5 einen Einfluss auf den freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyd hat, zeigt Tab. 23.

Tab. 23: Hydrolytisch abspaltbarer Formaldehyd aus einem sauer eingestellten Nadelvlies (pH 3,5) im Vergleich zum Standardwollvlies (pH 7,6), in Abhängigkeit der Expositionsdauer (30 μmol Formaldehyd, 22°C, 56% rel. Feuchte)

Expositionsdauer [h]	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]		Abspaltung [%]	
	pH-3,5-Vlies	pH-7,6-Vlies	pH-3,5-Vlies	pH-7,6-Vlies
4	27,76	26,93	29,1	44,2
24	29,47	29,49	23,1	34,5

Die Daten in Tab. 23 zeigen deutlich die Abhängigkeit des hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds von der Expositionszeit. Weiterhin wird das niedrigere Niveau der Abspaltung beim „pH-3,5-Vlies“ im Vergleich zum Standardvlies deutlich. Wie zu ersehen ist, ist der Sorptionsprozess nach 24h unabhängig vom pH-Wert der Wolle nahezu abgeschlossen (29,47 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ bzw. 29,49 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ entsprechen 98,2% bzw. 98,3% Umsatz). Die kleineren prozentualen Abspaltungen im sauren Wollvlies deuten auf ein schnelleres Weiterreagieren in der Wollfaser hin. Beim Vergleich mit den Werten in Kapitel 4.6.2 erreicht das saure Vlies nach 24h ähnlich niedrige prozentuale Abspaltungen von Form-aldehyd wie das leicht alkalische Standardvlies nach 1 bis 2 Monaten.

Um den Einfluss des pH-Wertes auf die beschleunigte Abreaktion der Wollproteine mit Formaldehyd prüfen zu können, wurden die Wollproteine mittels elektrophoretischer Fraktionierung auf Vernetzungen untersucht. In Abb. 36 sind die Densitogramme sauer eingestellter Wollproben (pH 3,5) in Abhängigkeit von der vorhergehenden Lagerzeit abgebildet. Zum Vergleich sind in Abb. 37 die unter gleichen Bedingungen exponierten und elektrophoretisch analysierten Standardwollproben, die mit einem pH-Wert von 7,6 leicht alkalisch sind, dargestellt.

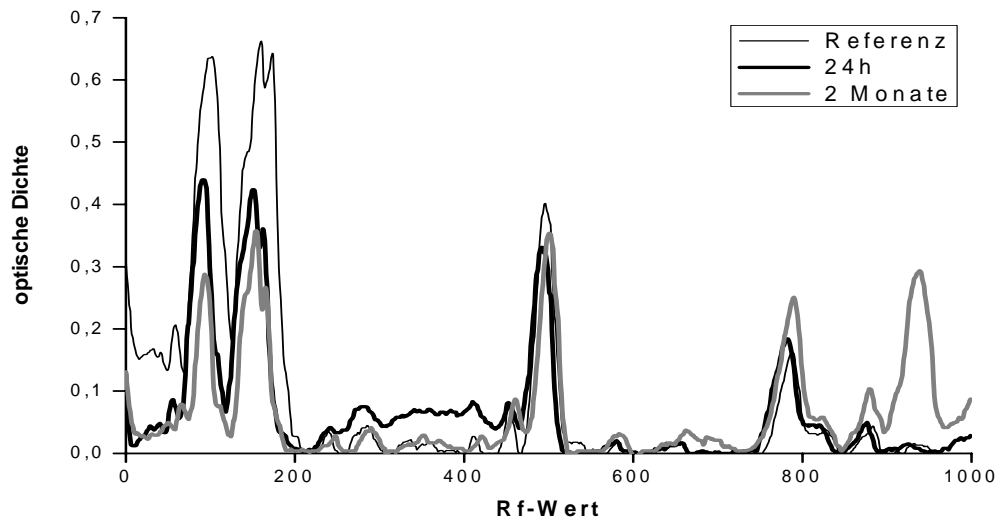


Abb. 36: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten ($30\mu\text{mol}$, 24h, 22°C , 56% rel. Feuchte) pH 3,5 eingestellten Wollproben nach verschiedenen Lagerzeiten

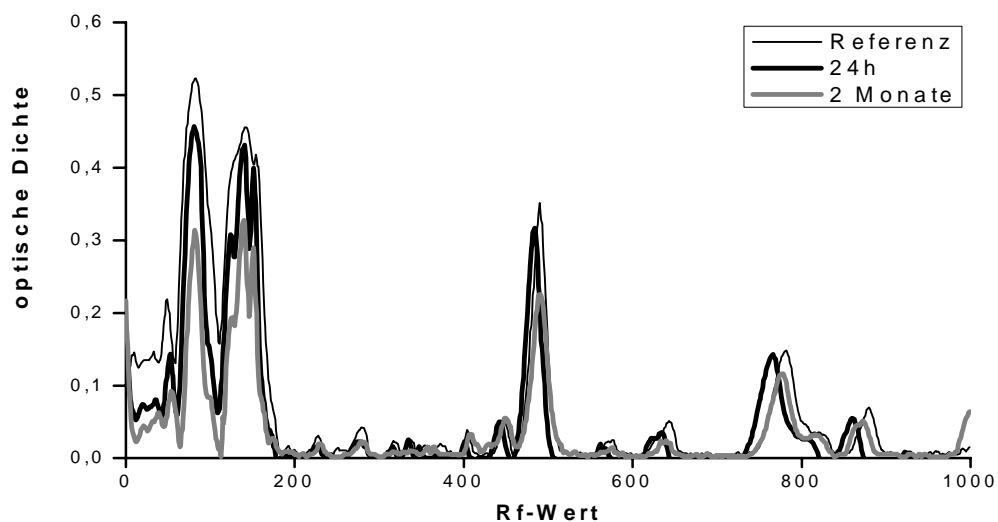


Abb. 37: Elektrophoretische Fraktionierung von formaldehydexponierten ($30\mu\text{mol}$, 24h, 22°C , 56% rel. Feuchte) Standardwollproben (pH 7,6, nach verschiedenen Lagerzeiten)

Vergleichbar mit den im Rahmen der Aufnahmekinetik gemachten Beobachtungen, dass eine sauer eingestellte Wollprobe Formaldehyd schneller aufnimmt als ein leicht alkalische Probe, zeigt sich, dass die „Nachvernetzung“ der Proteine während der Lagerzeit im sauren Milieu schneller erfolgt.

Tab. 24 gibt die Werte für „gebundenes Lysin“ nach einer Lagerzeit von 2 Monaten wieder. Die Daten zeigen, dass eine verstärkte „Anfangsvernetzung“ nicht unter Beteiligung des

Lysins stattfindet. Nach einer Reaktionszeit (Lagerzeit) von 2 Monaten wird aber eine deutlich höhere Konzentration an „gebundenem“ Lysin bei den Wollproben bei niedrigen pH-Werten gefunden.

Tab. 24: Prozentualer Anteil an „gebundenem“ Lysin nach Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte) in Abhängigkeit vom pH-Wertes der Wollproben

Lagerzeit	„gebundenes Lysin“ [%]		
	Nadelvlies pH 7,6	Nadelvlies pH 3,5	Filz pH 3,8
unbehandelt	12,6	13,5	9,2
24h	15,1	12,5	9,9
2 Monate	14,4	17,6	17,3

Die Bildung von Methylenderivaten unter Beteiligung des Lysins findet demnach auch bei niedrigen pH-Werten statt. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den von Metz et al. gemachten Beobachtungen, die an löslichen Modellpeptiden unter pH 5 keine Reaktion mit Formaldehyd nachweisen konnten [46]. Es wird davon ausgegangen, dass die nicht protonierte ϵ -Aminogruppe des Lysins mit Formaldehyd reagiert [66]. Bei pH 3,5 liegen unter den hier gewählten Niedrigkonzentrationsbedingungen in der Wolle vermutlich noch genügend reaktionsfähige ϵ -Aminogruppen vor, die zu Methylenderivaten des Lysins führen können und dann eine Herabsetzung der Löslichkeit der Wollproteine nach sich ziehen.

Reddie et al. [66] zeigt an Wolle, dass bei saurem pH-Wert die Reaktion des Tyrosins und Tryptophans mit Formaldehyd zunimmt. In Anlehnung an diese Beobachtung wurde Tryptophan bei einer auf pH 3,5 eingestellten Wolle nach Exposition mit 30 μ mol Formaldehyd bestimmt. In Tab. 25 sind die Ergebnisse zusammengestellt.

Bei einer auf pH 3,5 eingestellten Wollprobe nimmt der Tryptophan-Gehalt durch eine Formaldehydbehandlung stärker ab als bei einer leicht alkalisch eingestellten Wolle. Bei niedrigerem pH-Wert wird ein größerer Teil des sorbierten Formaldehyds an Tryptophan gebunden.

Tab. 25: Tryptophan-Abnahme nach 30 μmol Formaldehydexposition bei 22°C und 56% rel. Feuchte in Abhängigkeit vom pH-Wert der Wollproben

Nadelvlies pH	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Referenz [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Abnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	FA an Trp gebunden [%]
7,6	29,49	39,1	5,62	19,1
3,5	29,62	39,6	6,65	22,5

Nach Reddie et al. [66] sind die Reaktionsprodukte des Tryptophans vergleichsweise hydrolysestabil (30min Spülen mit 0,1 mol·L⁻¹ HCl bei 98°C). Diese Stabilität kann nicht den Methylolderivaten (Abb. 38 a, b) zugeschrieben werden, vielmehr ist zu vermuten, dass diese Zwischenprodukte intramolekular oder intermolekular weiterreagieren.

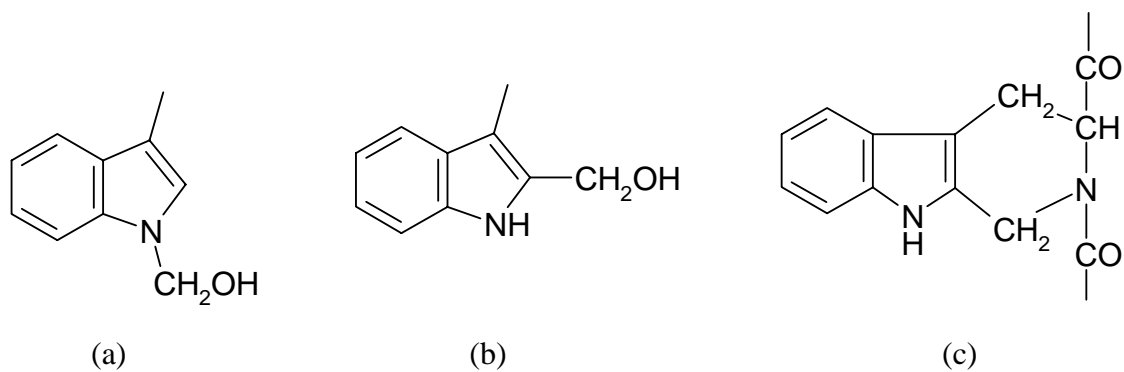
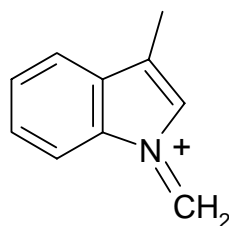
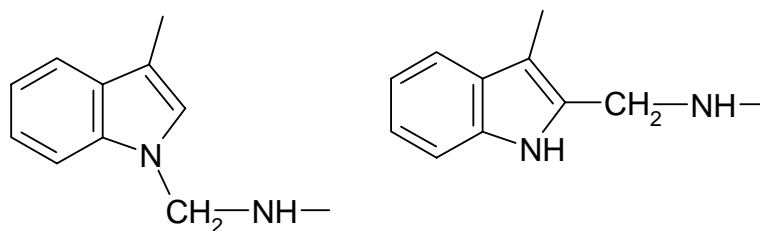


Abb. 38: Methylolverbindungen (a, b) und intramolekulares Kondensationsprodukt (c) der Reaktion von Formaldehyd mit Tryptophan

Die Reaktion von freiem Tryptophan mit Aldehyden führt unter physiologischen Bedingungen zu den 1,2,3,4-tetrahydro-2-carboline-3-carbonsäuren [89]. Cyclische Verbindungen dieser Substanzklasse werden auch von Reddie [66] bei der Reaktion von Formaldehyd mit dem Wollprotein als stabile Kondensationsprodukte vermutet (Abb. 38). Metz et al. [46] weisen bei der Reaktion von Modellpeptiden mit Formaldehyd das Tryptophan-Imin-Addukt nach:



Als Kondensationsprodukte finden sie massenspektroskopisch Reaktionsprodukte, die sich in einer intermolekularen Addition mit Lysin über die Imin-Addukte bilden können:



Die vermehrte Bildung von intra- und/oder intermolekularen Methylenbrücken sowohl des Tryptophans als auch des Tyrosins scheinen für die erhöhte Stabilität der Formaldehydbindung in den sauer behandelten Wollvliesen mitverantwortlich zu sein.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Expositionsmenge von 30 auf 10 und 3 μmol Formaldehyd reduziert. Die Ergebnisse sind in Tab. 26 zusammengestellt.

Tab. 26: Tryptophan-Abnahme nach Formaldehydexposition (22°C, 56% rel. Feuchte) in Abhängigkeit von der Expositionsmenge für Wollproben von pH 3,5. Tryptophan-gehalt der unbehandelte Referenz: 39,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

Expositionsmenge [μmol]	C_{sorb} [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	Trp-Abnahme [$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$]	FA an Trp gebunden [%]
30	29,62	6,65	22,5
10	9,85	3,35	34,0
3	2,92	1,00	34,2

Mit sinkender Expositionsmenge steigt der Anteil des an Tryptophan gebundenen Formaldehyds und damit auch der Anteil an festgebundenem Formaldehyd. In diesen Ergebnissen zeigt sich die besondere Reaktionsfähigkeit des Tryptophans gegenüber Aldehyden, wie sie aus der Literatur bekannt ist [66][89].

4.8 Formaldehydbindung in Abhängigkeit von der Verarbeitung und der Färbung der Wolle

Wie in Kapitel 4.5.4 gezeigt hat die Art der Verarbeitung der Wolle (als Vlies, Gewebe oder Filz) keinen relevanten Einfluss auf die Sorptionskinetik von Formaldehyd. Die densitometrische Vermessung der entsprechenden Proteintrennmuster nach 24-stündiger Formaldehydexposition ergab erwartungsgemäß eine vergleichbare Reduzierung der KIF-Fraktion bei allen drei Verarbeitungsformen. Dieses Ergebnis lässt darauf schließen, dass die Chemisorption von Formaldehyd durch die Verarbeitung der Wolle nicht wesentlich beeinflusst wird. In einer weiteren Messreihe wurde untersucht, inwieweit eine Färbung die Vernetzung durch Formaldehyd beeinflusst. Untersucht wurden Filze, die mit Säurefarbstoff und Reaktivfarbstoff gefärbte waren. Bei den kinetischen Sorptionsuntersuchungen in Kapitel 4.5.4 wurde kein wesentlicher Unterschied in den Aufnahmemengen von Formaldehyd in Abhängigkeit der Färbung beobachtet.

4.8.1 Säurefarbstoffgefärbter Filz

In Abb. 39 ist die elektrophoretische Proteinanalyse eines formaldehydexponierten ungefärbten Filzes im Vergleich zum nicht exponierten Filz dargestellt. Abb. 40 zeigt die elektrophoretische Proteinanalyse eines säuregefärbten Filzes vor und nach der Formaldehydexposition. Der gefärbte Filz zeigt genau wie die ungefärbte Rohware eine deutliche Abnahme der Löslichkeit durch die Formaldehydbehandlung.

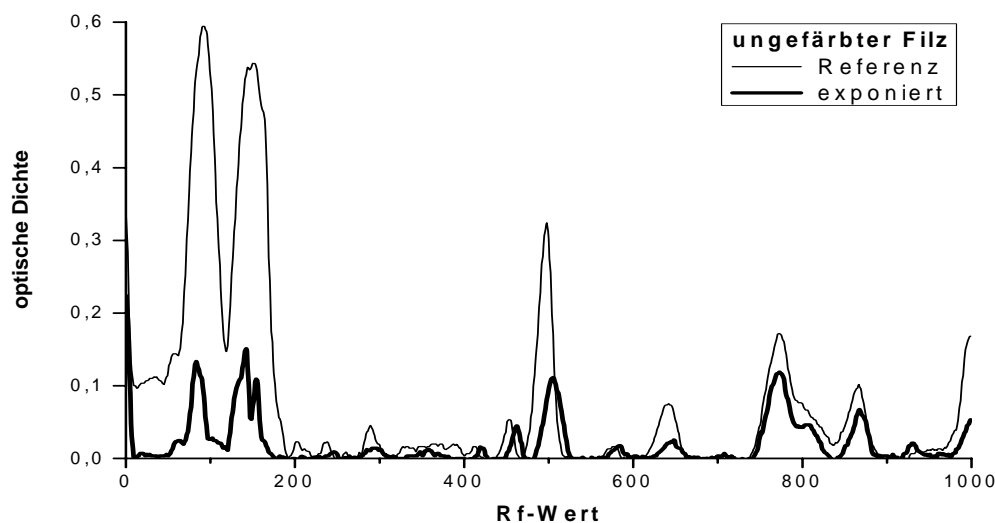


Abb. 39: Elektrophoretische Fraktionierung eines mit 30 μmol Formaldehyd 24h exponierten Wollfilzes (22°C, 56% rel. Feuchte) im Vergleich zur unbehandelten Referenz

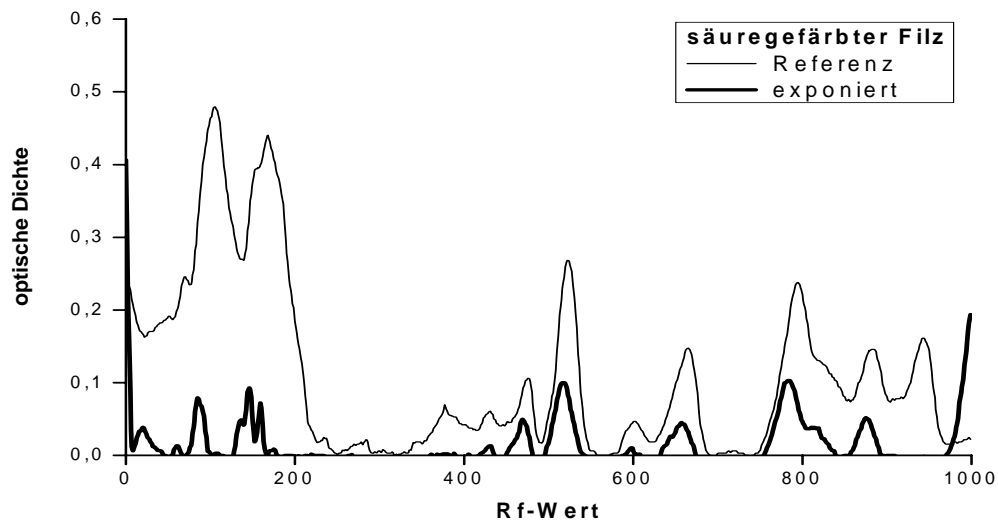


Abb. 40: Elektrophoretische Fraktionierung eines mit $30\mu\text{mol}$ Formaldehyd 24h exponierten und mit Säurefarbstoff gefärbten Wollfilzes (22°C , 56% rel. Feuchte) im Vergleich zur unbehandelten Referenz

Mit der Lagerzeit der Wollfilze ist eine fortschreitende Abnahme der Löslichkeit der Wollproteine und damit eine fortschreitende Abreaktion des sorbierten Formaldehyds zu Methylenbrücken zu beobachten. Sie lässt sich sowohl mittels elektrophoretischer Analyse als auch durch eine Abnahme der Harnstoffbisulfitlöslichkeit aufzeigen. Diese hier nicht gezeigten Ergebnisse entsprechen den Beobachtungen beim unbehandelten Standardvlies. Bei ihm konnte über einen Zeitraum von 2 bzw. 3 Monaten eine fortschreitende Vernetzung durch die drei Löslichkeitsprüfungen, elektrophoretische Fraktionierung (Abb. 26), HBL (Abb. 27) und Pronaselöslichkeit (Abb. 28), aufgezeigt werden.

Die Färbung mit einem Säurefarbstoff beeinflusst also weder die Sorptionskinetik noch das Ausmaß der Chemisorption wesentlich.

4.8.2 Reaktivgefärbter Filz

Für die Beurteilung einer Formaldehydreaktion in der Faser ist die verfügbare Menge an bindungsfähigem Lysin von entscheidender Bedeutung. Durch eine Reaktivfärbung der Wolle können ϵ -Aminogruppen des Lysins durch die Farbstoffbindung blockiert sein und so für eine Reaktion mit Formaldehyd nicht mehr zur Verfügung stehen. Inwieweit durch eine Reaktivfärbung die Formaldehydbindung an das Wollprotein beeinflusst wird, wurde an einem reaktivgefärbten Filz untersucht.

In Abb. 41 sind die Densitogramme der elektrophoretischen Proteinfraktionen für reaktivgefärbtes Wollfilz vor und nach der Formaldehydexposition gegenübergestellt.

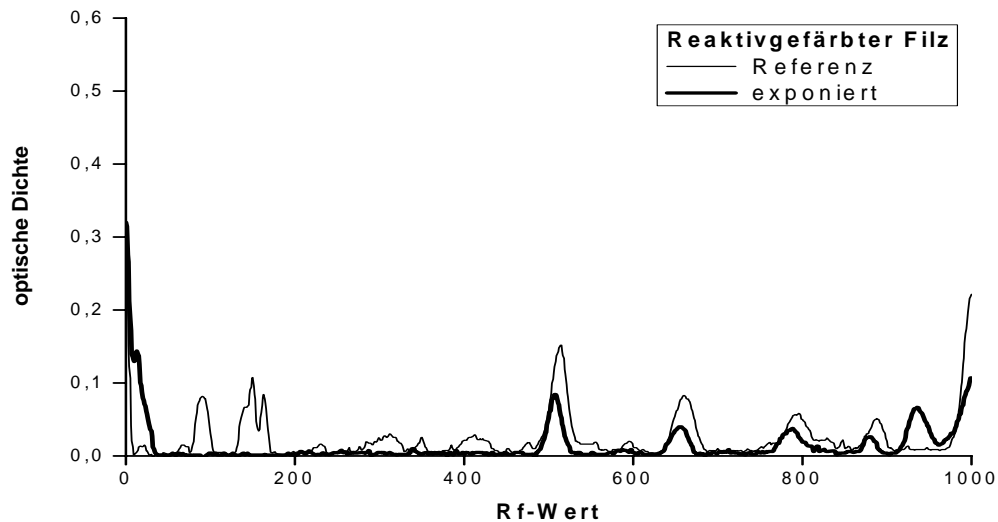


Abb. 41: Elektrophoretische Fraktionierung eines mit 30 μ mol Formaldehyd 24h exponierten reaktivgefärbten Wollfilzes (22°C, 56% rel. Feuchte) im Vergleich zur unbehandelten Referenz

Die Löslichkeit der Wollproteine wird durch Anwendung eines vernetzenden Reaktivfarbstoffes stark herabgesetzt [35][58], wie durch Vergleich der beiden Referenzen aus Abb. 41 und Abb. 39 deutlich wird. Diese starke Reduktion der Löslichkeit durch den vernetzenden Farbstoff zeigt sich auch durch einen Anstieg des „gebundenen“ Lysins auf 23,2%. Trotz dieses sehr hohen Wertes im Vergleich zum ungefärbten Filz (8,7%) und die damit eingeschränkte Anzahl an reaktionsfähigen ϵ -Aminogruppen wird die Löslichkeit der Proteine durch die Formaldehydexposition weiter herabgesetzt, was eine zusätzliche Vernetzung der Proteine anzeigt. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.5.4 zeigen, dass im Bereich der untersuchten Konzentration keine wesentliche Einschränkung der Aufnahmekinetik zu beobachten ist (vgl. Abb. 21).

4.9 Untersuchungen zur Aufnahme weiterer ausgewählter Aldehyde durch Wolle

Neben Formaldehyd werden auch andere Aldehyde in der Raumluft nachgewiesen, die von unterschiedlichen Materialien emittiert werden.

Die n-Aldehyde (C5-C10) besitzen keine MAK-Werte und weisen im Vergleich zu anderen Aldehyden wie Furfural, Benzaldehyd und Formaldehyd zwar eine vergleichsweise geringe Toxizität auf. Hexanal stellt aber eine Leitkomponente dar, wenn Geruchsbelästigungen mit Aldehyden in Verbindung gebracht werden.

Um die Affinität der Wolle für längerkettige und ungesättigte Aldehyde prüfen zu können, wurden beispielhaft Sorptionsuntersuchungen mit Aldehyden unterschiedlicher Struktur durchgeführt. Die Exposition der Wolle wurde, wie beim Formaldehyd beschrieben, unter statischen Bedingungen in einer 2,5L fassenden Prüfkammer vorgenommen (56% rel. Feuchte, 22°C, 24h). Für Acetaldehyd, Butanal und Hexanal wurden beispielhaft Leerversuche durchgeführt, die für Acetaldehyd und Butanal zu einem Wiederfindungswert von 80% und für Hexanal von 50% führten. Diese Ergebnisse sind sowohl auf Paraformaldehydbildung als auch auf Kammerwandbelegung zurückzuführen und müssen bei quantitativen Beurteilungen einer Aldehydaufnahme berücksichtigt werden.

Eine Exposition der Wolle mit 10, 30, 100 und 150µmol Hexanal bzw. Butanal pro Gramm Wolle führt für beide Aldehyde zu einer Aufnahme von ca. 90% des in der Kammer verfügbaren Aldehyds. Eine genauere Angabe der Aufnahmemenge ist aufgrund experimenteller Gegebenheiten nicht möglich. Besonders die Polymerisationsneigung der Aldehyde erschwerte hierbei die Messungen deutlich. Für die exakte Beschreibung der Sorptionskinetik der hier geprüften Aldehyde ist eine detaillierte Studie der Randbedingungen, wie für Formaldehyd in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, notwendig, die im Rahmen dieser Arbeit nicht im Detail durchgeführt werden konnte.

Direkt im Anschluss an die Begasung durchgeführte, elektrophoretische und Aminosäureanalysen der mit Butanal und Hexanal exponierten Wollen konnten keine chemischen Bindung dieser Aldehyde an das Wollprotein nachweisen. In der Literatur werden die hier geprüften

Aldehyde allerdings als vernetzende Agentien für die Wollproteine beschrieben [35][90]. Im Fall dieser Untersuchungen wurden diese Aldehyde während nasschemischer Prozesse eingesetzt. Die Wolle liegt unter diesen Bedingungen oberhalb ihres Glaspunktes vor. Durch Quellung der Faser und eine vergleichsweise hohe Beweglichkeit der Proteinketten liegen hier somit günstige Bedingungen für eine chemische Bindung der Aldehyde an das Wollprotein vor. Bei einer Aufnahme aus der Gasphase verlangsamten sich sowohl die Diffusions- als auch die Reaktionsprozesse. Die Folge ist eine vergleichsweise geringe Aldehydkonzentration im Faserinneren zum Zeitpunkt der elektrophoretischen Analyse und der Aminosäureanalyse.

Um der im Fall des Formaldehyds nachgewiesenen Zeitabhängigkeit der Reaktion für länger-kettige Aldehyde Rechnung zu tragen, wurden mit Acetaldehyd und Hexanal exponierte Wollproben sowohl nach langen Expositionszeiten als auch nach verschiedenen Lagerzeiten untersucht. Abb. 42 und Abb 43 zeigen die Ergebnisse der elektrophoretischen Analyse der Wollproteine nach einer Exposition im Verhältnis von ca. 1:1 (1ml Aldehydvorlage in der Prüfkammer pro Gramm Wolle). Wie die oben angeführten Leerversuche zeigen, muss aufgrund von Wandbelegung und Polymerisationsvorgängen von einer reduzierten verfügbaren Aldehydkonzentration in der Gasphase ausgegangen werden. Wie zu erwarten war, diffundierte der kleinere Acetaldehyd deutlich schneller in die Faser als Hexanal. Die Acetaldehydexposition führte schon nach 24h zu einer starken Abnahme der Löslichkeit der Wollproteine (Abb. 42), wogegen eine Hexanalexposition in diesem Zeitraum noch keinen wesentlichen Effekt zeigte (Abb. 43). Bei der Hexanalexposition wird die Zeitabhängigkeit der chemischen Reaktion im Wollprotein, die zu einer Vernetzung der Proteine und damit zu einer Herabsetzung der Löslichkeit der Wollproteine führt, besonders deutlich. Nach einer Woche Expositionszeit nimmt die Löslichkeit der Proteine deutlich ab.

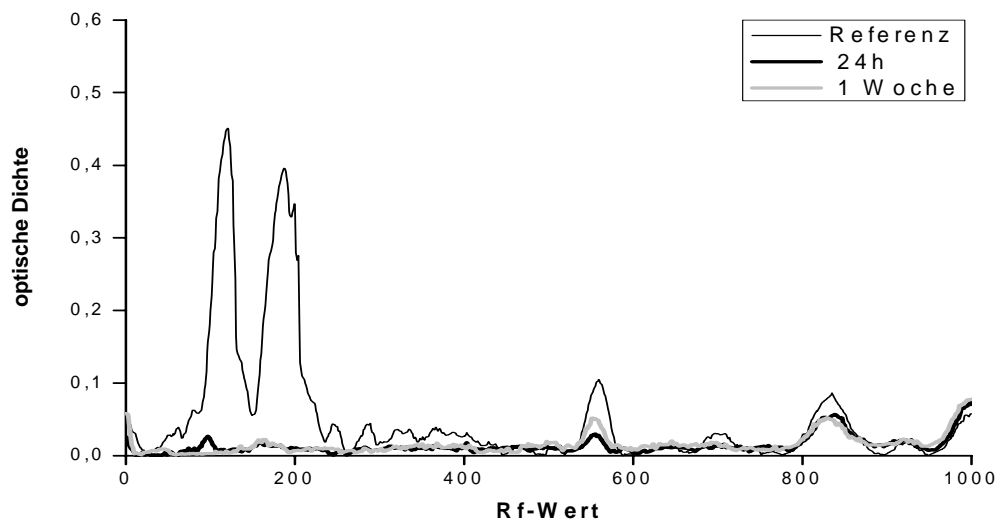


Abb. 42: Elektrophoretische Fraktionierung von Acetaldehydexponierten (1ml) Nadelvliesen nach verschiedenen Lagerzeiten (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte)

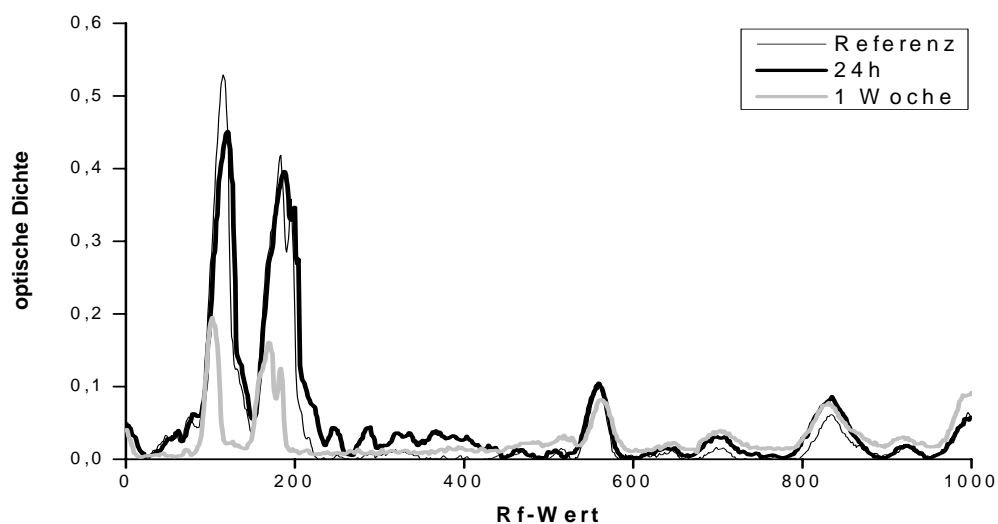


Abb. 43 Elektrophoretische Fraktionierung von Hexanalexponierten (1ml) Nadelvliesen nach verschiedenen Lagerzeiten (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte)

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluss der Lagerzeit auf die Vernetzung der Wollproteine nach Exposition mit 30 μ mol Acetaldehyd (Abb. 44) bzw. 30 μ mol Acrolein (Abb. 45) überprüft. Bei einer Exposition mit 30 μ mol Acetaldehyd lässt sich mittels elektrophoretischer Analyse nur eine geringe Vernetzung der Proteine nachweisen. Auf der Basis einer Cyanethylierung acetaldehydbegaster Proben werden nach 24h 15,4% „gebundenes“ Lysin bestimmt (unbehandelte Wolle 12,6%). Dies entspricht den Ergebnissen für eine entsprechende Formaldehydexposition (Tab. 14). Acrolein führt nach 24h zu einer deutlich geringeren Löslichkeit der Wollproteine. Nach einer Lagerzeit von zwei Monaten unter emissionsdichten Bedingungen nimmt die Vernetzung bis auf eine Restvernetzung wieder ab.

Im Fall des ungesättigten Aldehyds Acrolein muss davon ausgegangen werden, dass neben der reagierenden Carbonylgruppe auch die Doppelbindung an einer Reaktion mit dem Wollprotein beteiligt ist [91]. Auch hier müssen neue Analyseansätze gesucht werden, um die Reaktionsabläufe in der Faser zu klären.

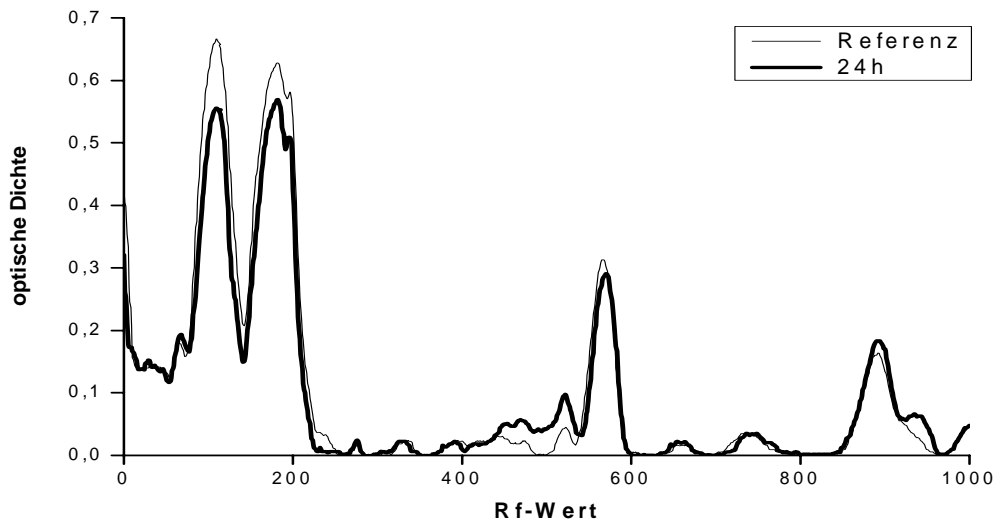


Abb. 44: Elektrophoretische Fraktionierung von acetaldehydexponiertem (30 μ mol) Wollvlies (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte)

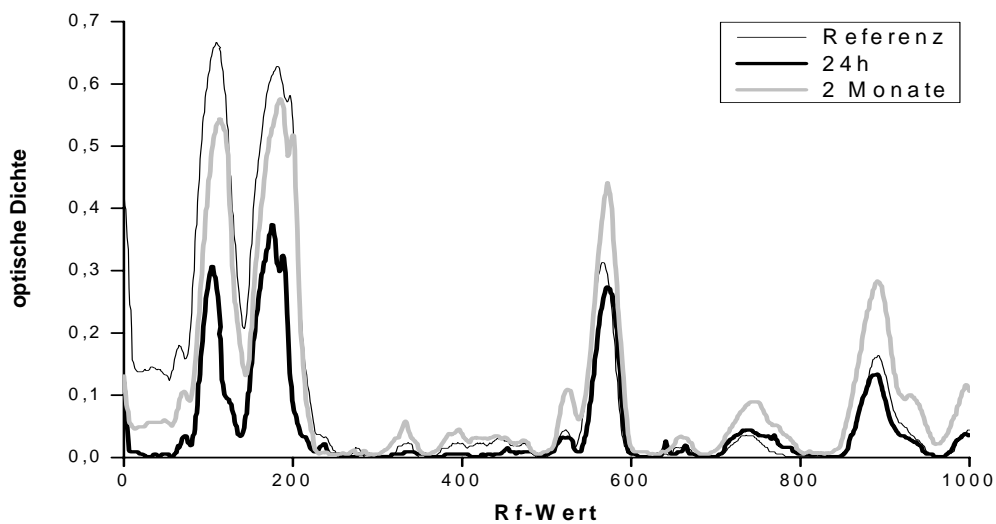


Abb. 45: Elektrophoretische Fraktionierung von acroleinexponierten (30 μ mol) Wollvliesen nach verschiedenen Lagerzeiten (22°C, 24h, 56% rel. Feuchte)

In weiteren Versuchen wurde die Bindungsaffinität verschiedener Innenraumluft relevanter Aldehyde an das Wollprotein geprüft.

Bei einer Exposition mit Aldehyden, wie sie in der hier vorliegenden Arbeiten durchgeführt wurde, ist zu beachten, dass sowohl Kammerwandeffekte als auch die unterschiedliche Polymerisationsneigung der Aldehyde zu einer herabgesetzten Verfügbarkeit des Aldehyds in der Kammerluft führen. Durch den Einsatz hoher Aldehydkonzentrationen (ca. 1ml Aldehyd pro Gramm Wollvlies) wurde bei den im Folgenden dargestellten Versuchen sichergestellt, dass genügend reaktionsfähiger Aldehyd im Gasraum vorlag, um nach Reaktion mit dem Wollprotein einen analytischen Nachweis dieser Reaktion zu ermöglichen. Die Beurteilung der Reaktionsfähigkeit erfolgte auf Basis der proteinvernetzenden Eigenschaften der Aldehyde durch eine elektrophoretische Analyse (SDS-PAGE) der extrahierbaren Wollproteine sowie aminosäureanalytisch, um säurestabile Reaktionsprodukte nachzuweisen.

Auf der Basis der oben für Acetaldehyd und Hexanal dargestellten Zeitabhängigkeit der Proteinreaktion (Abb. 42 und 43) war davon auszugehen, dass auch die Diffusion anders strukturierter Aldehyde in die Wollfaser unterhalb des Glaspunktes (Raumtemperatur, ca. 50% rel. Feuchte), sehr langsam von statten geht. Aus diesem Grunde wurden die untersuchten Wollproben oben genannter hoher Konzentration Aldehyd ausgesetzt und über mehrere Wochen inkubiert. Eine quantitative Aussage lässt sich unter diesen Versuchsbedingungen nicht treffen.

Abb. 46 zeigt die Elektropherogramme für Wollen nach Exposition mit den verschiedenen Aldehyden unter den genannten Bedingungen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Aldehyd in die Wolle eindiffundiert. Von den aliphatischen, gesättigten Aldehyden führen Acetaldehyd, Hexanal (Abb. 42) Propanal, Butanal und Pentanal (Abb. 46) zu einer Vernetzung der Wollproteine, die sich mittels SDS-PAGE nachweisen lässt. Octanal, Nonanal und Decanal (nicht dargestellt) zeigen auch nach langen Expositionszeiten keine Vernetzung der Wollproteine. Das gleiche gilt für Benzaldehyd und Jasminzimaldehyd. Die ungesättigten Aldehyde Acrolein und Crotonaldehyd führen unter den gewählten Bedingungen zu einer starken Vernetzung der Wollproteine, ebenso wie Glutaraldehyd und Furfural (Abb. 46).

Vernetzungsreaktionen in den Cuticulaproteinen lassen sich mit Hilfe der gewählten elektrophoretischen Methode nicht nachweisen, sind aber nicht auszuschließen. Reaktionen mit dem Wollprotein, die nicht zu einer Vernetzung der Proteine führen, werden ebenfalls nicht erfasst.

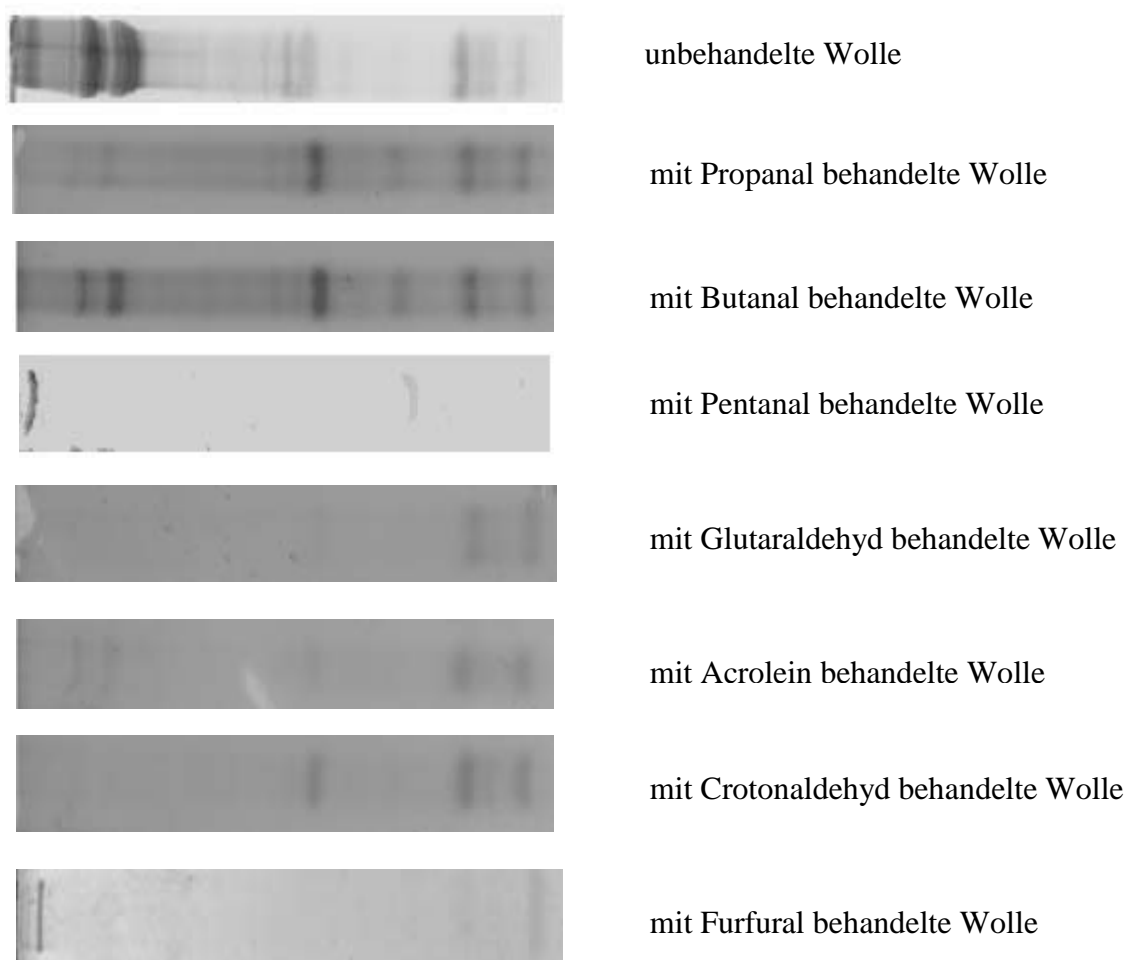


Abb. 46: Elektropherogramme verschiedener aldehydexponierter Nadelvliese (Exposition: 1ml Aldehyd, Raumtemperatur, 56% rel. Feuchte)

In Tab. 27 ist eine Auswahl der aminosäureanalytischen Ergebnisse der aldehydexponierten Nadelvliese aus dieser Versuchsreihe zusammengestellt. Für die gesättigten Aldehyde bis zu einer Kettenlänge von 6 C-Atomen kann eine Reaktion der Lysin- und in geringerer Form der Histidinreste zu einem säurestabilen Produkt nachgewiesen werden. Das Gleiche gilt für den ungesättigten Crotonaldehyd, den bifunktionellen Glutaraldehyd und den cyclischen, ungesättigten Furfurylaldehyd. Für Glutaraldehyd sind diese Ergebnisse aus der Literatur [90] bekannt.

Tab. 27: Aminosäurezusammensetzung (Auswahl) verschiedener aldehydexponierter Wollnadelvliese (in mol%)

	Asp	Glu	(Cys) ₂	Tyr	Lys	His	Arg
Referenz	6,78	13,14	5,83	2,25	3,06	0,95	6,68
Acetaldehyd	7,21	13,73	6,31	0,57	0,75	0,64	6,00
Propanal	8,17	15,08	3,77	1,64	1,41	0,81	7,12
Butanal	6,55	14,48	7,54	2,00	1,92	0,75	7,07
Pentanal	6,80	12,84	5,39	2,76	1,99	0,84	6,07
Hexanal	7,33	14,09	5,84	1,74	1,99	0,53	7,81
Heptanal	6,75	13,03	5,73	2,45	2,90	0,80	6,41
Octanal	6,59	12,67	5,82	2,23	2,74	0,85	6,01
Nonanal	6,81	12,92	5,55	2,32	2,90	0,86	6,63
Decanal	6,85	13,25	5,76	2,85	2,61	0,79	6,49
Glutaraldehyd	7,38	14,82	5,65	2,31	1,31	0,74	7,73
Crotonaldehyd	7,87	15,09	4,77	0,81	1,70	0,69	7,29
Benzaldehyd	6,77	12,99	5,52	2,23	2,63	0,88	6,72
Jasminzimt-aldehyd	6,78	12,90	4,97	2,51	2,69	0,82	6,63
Furfural	7,15	13,77	5,88	2,35	1,03	0,49	6,03

4.10 Sorption nicht proteinreaktiver Substanzen am Beispiel von Toluol

Vor dem Hintergrund der ausgeprägten Fähigkeit der Wolle, proteinreaktive Schadstoffe, insbesondere Aldehyde, zu binden, wurde eine ergänzende Untersuchung zur Physisorption von unreaktiven VOCs als der zweiten wichtigen Schadstoffklasse in der Raumluft durchgeführt. Diese wurde mit Toluol durchgeführt, das entsprechend den obigen Ausführungen (Kapitel 1.1, Tab. 1) eine praktisch besonders relevante Substanz aus der Gruppe der hydrophoben, nicht reaktiven VOCs darstellt. Die Messung wurden von der Firma Hiden Isochema Ltd (Warrington, UK) durchgeführt (siehe Kapitel 6.4). Als Ergebnisse der Adsorptionsmessung wurde die Gewichtszunahme einer Wollprobe bestimmt, wobei der Partialdruck des Toluols im Bereich von 0 bis 91% schrittweise jeweils um jeweils 6% erhöht wurde. Abb. 47 zeigt den Verlauf der Messung. Der Gleichgewichtswert für die Lösungsmit-

telaufnahme sowie der Diffusionskoeffizient nach der stufenweisen Erhöhung des Partialdrucks wurden jeweils durch die kinetische Analyse der Gewichtsänderung bestimmt [87].

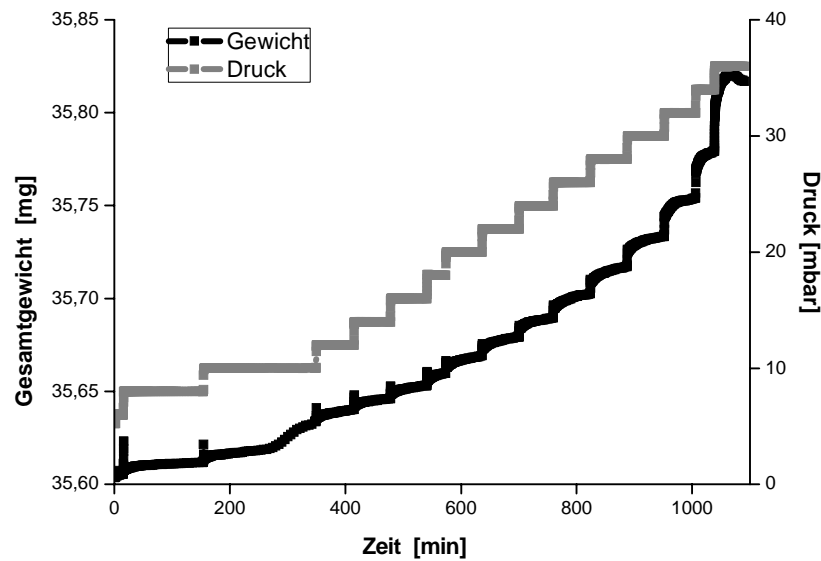


Abb. 47: Experimentelle Sorptionskinetik von Toluol auf Wolle bei Raumtemperatur

Die Zunahme des Gesamtgewichts zeigt, dass die Aufnahme insgesamt scheinbar gering ist und 0,7%, bezogen auf das Trockengewicht, nicht überschreitet. Abb. 48 zeigt die Sorptionsisotherme für Toluol, als Zusammenfassung der aus den kinetischen Analysen der Einzelschritte in Abb. 47 bestimmten Gleichgewichtswerte.

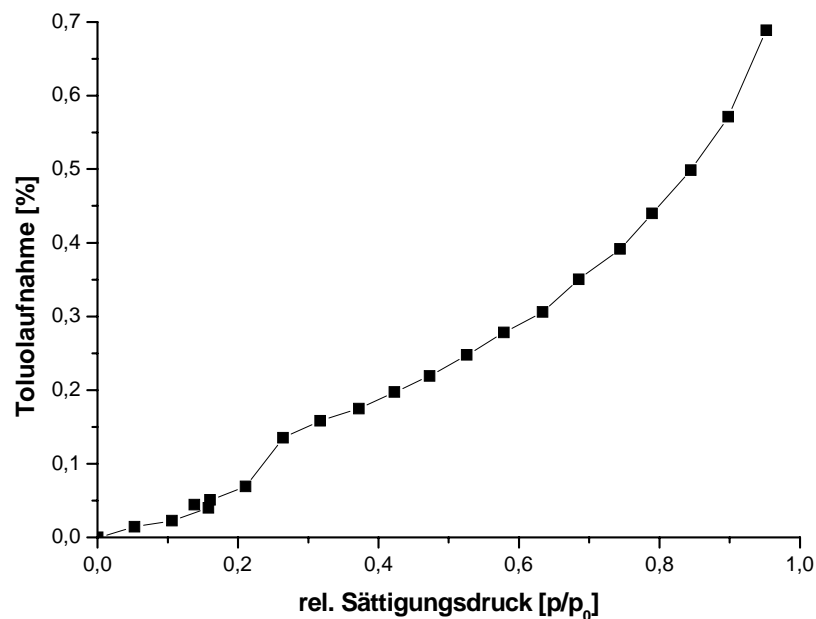


Abb. 48: Gleichgewichtssorptionsisotherme für Toluol auf Wolle bei Raumtemperatur

Es handelt sich dabei um eine sog. Fall 3-Sorptionsisotherme. Diese ist typisch für nicht-poröse Materialien, wobei das Adsorbat Toluol nur schwache Wechselwirkungen mit der Oberfläche des Adsorbens der Wolle zeigt. Die Adsorption bei höheren Drücken wird durch Lösungsmittelmoleküle gefördert, die schon an der Oberfläche gebunden sind. Dadurch entsteht ein Anstieg der Kurve. Eine derartige Sorptionsisotherme kann mit der Hailwood/Horrobin-Gleichung (Gl. 7) beschrieben werden.

Betrachtet man die rein geometrische Oberfläche von Wolle (Durchmesser 35µm) und setzt diese in Beziehung zur Fläche eines Toluolmoleküls (ca. 24nm²) so zeigt sich, dass die aufgenommene Menge an Toluol (0,7%) etwa 100-fach größer ist, als es eine monomolekulare Schicht erwarten lassen würde. Dies gilt auch bei nicht flacher Anordnung der Moleküle, da Moleküldurchmesser (0,45nm) und Höhe (0,54nm) vergleichbar sind. In der Praxis wird der Faktor tatsächlich eher bei 70 bis 80 liegen, da die spezifische Oberfläche etwa um den Faktor 1,3 größer ist als die geometrische Oberfläche [92].

Die Langmuir-Isotherme, die für die erste Stufe der Adsorption von etwa $7 \cdot 10^{-3}\%$ zu erwarten wäre, ist wegen ihrer geringen Intensität experimentell nicht bestimmbar. Auf dieser ersten Lage von Toluol-Molekülen, die wahrscheinlich mit der Lipidoberfläche der Wolle stark wechselwirken, werden dann sehr effektiv Multischichten gebildet. Diese kondensierten Schichten haben nur eine sehr geringe Affinität zum Substrat und werden bei niedrigen Partialdrücken leicht wieder abgegeben.

In diesem Zusammenhang und entsprechend der Bewertung der Ergebnisse ist allerdings darauf hinzuweisen, dass diese Messungen nicht tatsächlich Aufschluss über die langfristige Adsorption von VOCs durch Wolle bei sehr niedrigen, praxisrelevanten Partialdrücken geben. Bei der Sanierung einer Schule in Bielefeld wurde durch das Einbringen von Wolle die Konzentration von Toluol von ursprünglich 1100µg/m³ dauerhaft um mehr als eine Größenordnung auf 70µg/m³ und damit deutlich unter den Richtwert gesenkt [93]. Diese Beobachtung spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen der Lipidoberfläche der Wolle und dem Lösungsmittel.

Aus den dynamischen Sorptionsmessungen wurden weiterhin die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 49 zusammengefasst.

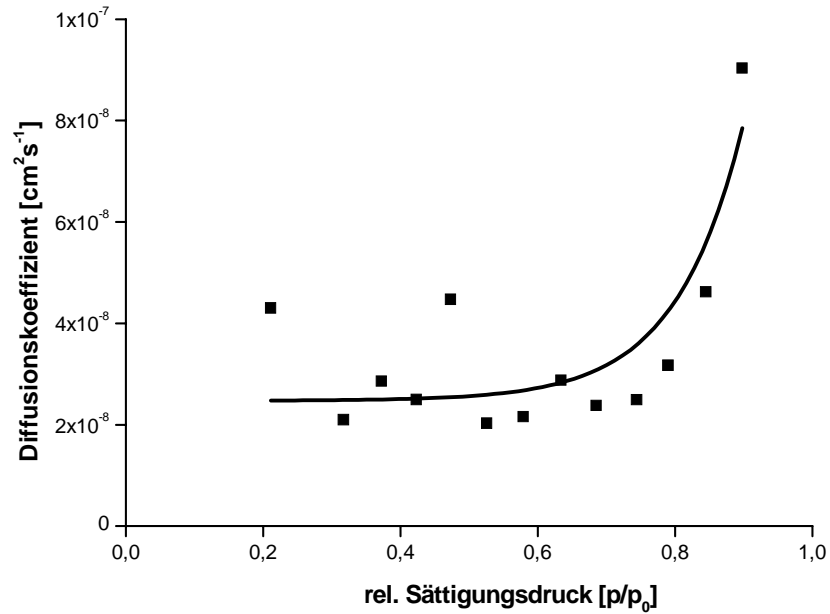


Abb. 49: Diffusionskoeffizienten von Toluol auf Wolle bei Raumtemperatur

Danach liegt der Diffusionskoeffizient im mittleren Partialdruckbereich bei $2\text{-}4 \cdot 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Da es sich entsprechend den obigen Ausführungen um die Diffusion von Toluol in Toluol handelt, ist dieser Wert erwartungsgemäß höher als der für die Diffusion z. B. in einer mit Wasser gequollenen Faser ($1,9 \cdot 10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [94]).

5 Zusammenfassende Diskussion

In dieser Arbeit wurde das Sorptionsverhalten der Wolle bezüglich einiger wichtiger Raumluftschadstoffe untersucht. Neben der Aufnahme von Toluol, als einer sehr häufig in hohen Konzentrationen in der Raumluft nachweisbaren organischen Substanz, wurde die Sorption und Reaktionsfähigkeit von Aldehyden untersucht. Die prinzipielle Bindungsfähigkeit wurde sowohl an aliphatischen und aromatischen Aldehyden als auch an ungesättigten Aldehyden und einem bifunktionellen Aldehyd analysiert. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag aber auf Formaldehyd, dem wichtigsten und am häufigsten in Innenräumen vorkommenden Aldehyd.

Unter statischen Messbedingungen nimmt die Wolle große Mengen Formaldehyd aus der Gasphase auf. Für die kinetischen Untersuchungen wurden Formaldehydmengen von 3 bis 30 μmol pro Gramm Wolle eingesetzt. Die Sorption erfolgt nach einer Kinetik 1. Ordnung und zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der rel. Feuchte und dem pH-Wert der Wolle. Es zeigt sich, dass mit steigender rel. Feuchte und mit fallendem pH-Wert die Sorptionsgeschwindigkeit ansteigt. Die Aufnahmemenge nach langen Expositionszeiten wird im untersuchten Konzentrationsbereich weder durch die rel. Feuchte noch durch einen niedrigen pH-Wert wesentlich beeinflusst. Es handelt sich also um kinetische Effekte, die im Falle der rel. Feuchte zwischen 30 und 90% zu einem Anstieg der Geschwindigkeitskoeffizienten um den Faktor 6,6 führen.

Unterschiedliche Formen der Wollverarbeitung als Nadelvlies, Gewebe oder Filz sowie die Färbung eines Wollfilzes mit Säure- oder Reaktivfarbstoff hatten unter den gewählten Sorptionsbedingungen keinen wesentlichen Einfluss auf die Sorptionskinetik.

Für eine rel. Feuchte von 56% bei 22°C wurde eine Sorptionsisotherme aufgenommen und als Freundlich-Isotherme charakterisiert. Die Sorptionsenthalpie nimmt in diesen Systemen mit der Belegung logarithmisch ab, und es lässt sich für die Sorption von Formaldehyd an Wolle eine Mischung aus Chemisorption und Physisorption postulieren.

Mit Desorptionsversuchen konnte gezeigt werden, dass die Abgabe von Formaldehyd verlangsamt stattfindet und dass die Wollfaser ein starkes Rückhaltevermögen besitzt. Mit

steigender Aufenthaltsdauer in der Faser sinkt die Abgabemenge an freigesetztem Formaldehyd.

Der Anteil des hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds ist ebenfalls von der Aufenthaltsdauer in der Wolle abhängig. Wird die Wolle nach der Exposition 8 Monate lang emissionsdicht verpackt, so reduziert sich der nach Japan Law-112 hydrolytisch abspaltbare Formaldehyd auf ca. ein Viertel des Anfangswertes. Diese Ergebnisse werden mit einer unterschiedlichen Bindungsstärke des Formaldehyds an die Aminosäuren der Wollproteine erklärt. Neben der physikalischen Bindung erfolgt die Reaktion von Formaldehyd mit Proteinen über die Zwischenstufen Methylolverbindung und Schiff'sche Base zu den sich irreversibel bildenden Methylenverbindungen. Die Bildung dieser stabilen Methylen-derivate erfolgt unter Standardbedingungen (22°, 56% rel. Feuchte und pH 7,6) über lange Zeiträume (Monate), kann aber durch Temperaturerhöhung und einen niedrigen pH-Wert der Wolle beschleunigt werden. Die Ursache der Beschleunigung bei kleinen pH-Werten wird im Anstieg der Carbeniumionen-Konzentration $^+\text{CH}_2\text{OH}$, die durch Protonierung des Formaldehyds entsteht, vermutet.

Durch elektrophoretische Fraktionierung der Wollproteine konnte gezeigt werden, dass die rel. Feuchte auf die Bildung von Methylenvernetzungen nur einen geringen Einfluss hat, während eine Temperaturerhöhung auf 50°C bereits nach kurzer Zeit zu einer starken Vernetzung führt. Bei 22°C bedarf es einer langen Reaktionszeit der Wollproben, um eine deutliche Zunahme der Vernetzung zu beobachten. Beschleunigend wirkt sich hier ein saurer pH-Wert der Wolle aus. Durch die elektrophoretische Fraktionierung der Wollproteine lässt sich sowohl das Ausmaß der Proteinvernetzung als auch der bevorzugte Reaktionsort des Formaldehyds in der Faser zeigen. Die Vernetzung der Wollproteine beginnt aufgrund des hohen Gehaltes an Lysin, Asparagin und Glutamin in den Intermediärfilamenten (IF) und greift bei Erhöhung der Expositionstemperatur oder Konzentration auf die anderen morphologischen Komponenten des Cortex über. Auch die nicht-keratinischen Bereiche der Faser werden durch Formaldehyd vernetzt, wie sich über die Abnahme der enzymatischen Abbaubarkeit der Faserproteine mit dem Enzymgemisch Pronase nachweisen lässt.

Als reagierende Aminosäuren werden in der Literatur neben Lysin, Asparagin und Glutamin auch Tyrosin, Tryptophan, Arginin, Cystein und Histidin genannt. Besonders Lysin, Tyrosin und Tryptophan wurden durch indirekte Analyse als wesentliche Bindungspartner des Formaldehyds identifiziert. In sauer eingestellten Wollproben nimmt die Anzahl freier

Lysinreste langsamer ab als in der neutralen Vergleichsreferenz. Die zunehmende Protonierung des Aminstickstoffs am Lysin bei fallendem pH-Wert erschwert den elektrophilen Angriff des Formaldehyds und führt zu einer Reaktionsverlangsamung. Für die Aminosäure Tryptophan dagegen wurde eine beschleunigte Abnahme festgestellt. Hier führt der Anstieg der Carbeniumionen-Konzentration $^+\text{CH}_2\text{OH}$ durch Protonierung des Formaldehyds bei unveränderter Reaktionsfähigkeit des Tryptophan zu einer Reaktionsbeschleunigung. Zudem bindet sich Formaldehyd bei niedrigen Konzentrationen verstärkt an Tryptophan und zeigt damit auch unter raumklimatischen Bedingungen die besondere Reaktionsfähigkeit des Tryptophans gegenüber Aldehyden, wie sie aus der Literatur für die Reaktion in Lösung bei hohen Temperaturen bekannt ist. Dies bedeutet eine Erhöhung des stabil gebundenen Formaldehyds und erklärt auch die Ergebnisse der dynamischen Messung bei praxisrelevanten niedrigen Formaldehydkonzentrationen. Nach einer 24-stündigen Exposition mit ca. $100\mu\text{g}\cdot\text{m}^3$ ($= 3,3\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$) konnte im anschließenden Desorptionsschritt kein Formaldehyd nachweisen werden. Dieses ausgeprägt Rückhaltevermögen der Wolle, besonders bei niedrigen Konzentrationen und langen Reaktionszeiträumen, wird mit den sehr kleinen Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung der stabilen Produkte (inter-/intramolekularen Vernetzungen) erklärt. Bei diesen niedrigen, praxisrelevanten Konzentrationen kann der physisorbierte Formaldehyd ohne Akkumulation in der Faserstruktur der Wolle zu den stabilen Endprodukten reagieren. Jede Akkumulation physisorbierten Formaldehyds würde bei Überschreiten einer gewissen Konzentration in der Wolle in Relation zur Atmosphärenkonzentration zu einer Emission von Formaldehyd führen. Dass es in Sanierungsobjekten selbst nach langen Zeiträumen (z. B. 8 Jahren) nicht zu einer Erhöhung der Formaldehydkonzentrationen in der Raumluft kommt, wird auf obigen Mechanismus zurückgeführt.

Die Eigenschaft der Wolle, mit steigender rel. Feuchte und Temperatur sowie mit niedrigem pH-Wert beschleunigt Formaldehyd aus der Atmosphäre aufzunehmen und auch stabile Derivate mit dem Formaldehyd zu bilden, eignet sich somit besonders gut, um die unter diesen Bedingungen vermehrt auftretende Freisetzung von Formaldehyd aus Holz- und Spanplatten in Sanierungsobjekten zu kompensieren.

Auch andere Aldehyde werden von der Wolle aufgenommen. Sowohl die Sorption, als auch die Bindung an das Wollprotein erfolgt mit steigender Größe der Aldehyde erwartungsgemäß verlangsamt. Bis zu einer Kettenlänge von 6 Kohlenstoffatomen konnte bei den aliphatischen

Aldehyden bei Inkubation mit hohen Konzentrationen und langen Expositionszeiten eine chemische Reaktion mit dem Wollprotein indirekt nachgewiesen werden.

Der bifunktionelle Glutaraldehyd und die ungesättigten Aldehyde Acrolein, Crotonaldehyd und Furfural werden ebenfalls von der Wolle sorbiert. Voraussetzung dafür ist, dass sie in hohen Konzentrationen und über lange Zeiträume in der Versuchsatmosphäre zur Verfügung stehen. Es konnte indirekt eine Reaktion mit den Aminosäuren Lysin und Histidin nachgewiesen werden. Im Fall der ungesättigten Aldehyde Acrolein, Crotonaldehyd und Furfural muss davon ausgegangen werden, dass neben der Carbonylgruppe auch die vorliegende Doppelbindung maßgeblich an einer Reaktion mit den Aminosäuren in der Wolle beteiligt ist.

Als Beispiel für die Aufnahmefähigkeit der Wolle für nicht-proteinreaktive Substanzen wurden Sorptionsuntersuchungen mit Toluol durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Wolle 100mal mehr Toluol aufnehmen kann als bei einfacher Oberflächenbelegung zu erwarten wäre. Praxisversuche zeigen, dass bei niedrigen Konzentrationen und extrem langen Expositionszeiten auch mit einer Aufnahme in die Wolle gerechnet werden kann.

6 Experimenteller Teil

6.1 Geräte

Folgende Geräte wurden eingesetzt:

Aminosäureanalysator: Alpha Plus, Fa. Pharmacia

HPLC: MD-1515, PU-1580, DG-1580-5333-Line Degaser, Fa. Jasco

Gelelektrophorese: Mini Protean II Dual Slab Cell, Fa. BioRad

Geltrockner: Gel Air Drying, Fa. BioRad

Gelauswertung: Image Master, Fa. Pharmacia

UV-Spektrophotometer: Cary 100 Bio, Fa. Varian

Pumpe: GS-312, Fa. Degasa

Expositions-kammer mit vorgeschalteter Einrichtung zur Schadgasdosierung

Auswerte-Software: Origin, Excel, Image Master, Scandata, Peakfit

6.2 Probenmaterial

Als Ausgangsmaterial für die Untersuchungen dienten Nadelvliese, Filze und Gewebe aus Wolle mit unterschiedlichen Vorbehandlungen.

6.2.1 Statische Exposition der Wolle mit Aldehyden

Die eingesetzten Wollnadelvliese ($5 \times 5 \text{ cm}^2$, 1g) wurden 24h in einem Exikkatoren entsprechend der im Versuch eingestellten rel. Feuchte konditioniert. Die rel. Feuchte im Exikkator wurde mittels der in Tab. 28 zusammengestellten Salzlösungen eingestellt. Zur Exposition wurde das konditionierte Wollmaterial mit einem Teflonband am Gaseinleitungsrohr der mit Stickstoff gespülten Versuchsanordnung befestigt.

Tab. 28: Zusammenstellung der gesättigten Salzlösungen zur Einstellung der rel. Feuchte für die Konditionierung der Wolle (22°C)

rel. Feuchte	Salz
30 %	CaCl ₂
56 %	Mg(NO ₃) ₂
75 %	NaCl
90 %	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O

Zur Einstellung der gewünschten Aldehydatmosphäre wurde eine entsprechende Aldehydlösung in die Prüfkammer eingebracht. Die mit dem Aldehyd in die Kammer gebrachte Wassermenge entsprach der Wassermenge, die zur Einstellung der gewünschten rel. Feuchte notwendig ist. Nach der gewählten Expositionszeit wurde die Kammeratmosphäre abgepumpt und die Konzentration des verbleibenden Aldehyds quantitativ bestimmt.

6.2.2 Dynamische Exposition der Wolle mit Aldehyden

Die zur Exposition der Wollproben erstellte Einrichtung besteht im Wesentlichen aus einer 30L Expositionskammer mit Rührwerk, die von einem Schadgasstrom gespeist wird und Vorrichtungen für die Messung von Temperatur und rel. Feuchte sowie für die Gasprobenahme besitzt. Der Schadgasstrom wird aus einem Hauptstrom angefeuchteter Luft und dem Bypass aus dem SPS-System gebildet. Die nachfolgende Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der Expositionseinrichtung.

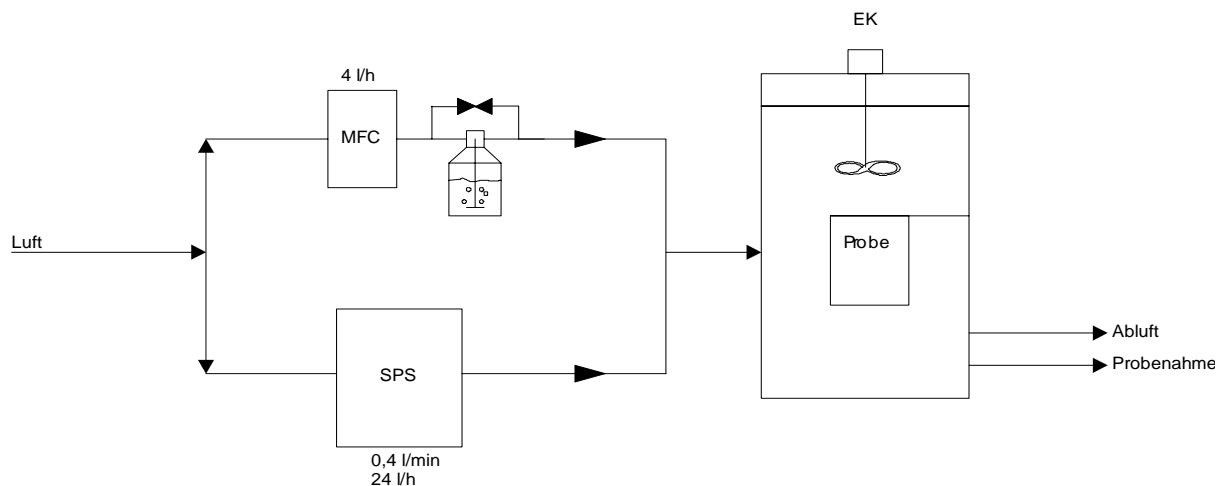


Abb. 50: Schematische Darstellung der dynamischen Expositionseinrichtung. MFC: Massedurchflussregler mit nachgeschalteter Luftanfeuchtung. SPS: StandardPreparationSystem inkl. Microdrop Dosierung und Massedurchflussregler EK: Expositionskammer aus Glas, Inhalt 30L, Durchmischung mit Ventilator

6.3 Analyse der Kammerluft mittels HPLC

Nach Expositionsende wurde die Kammeratmosphäre mit einer Pumpe, über eine mit Absorptionslösung (Aldehyd-Derivatisierungsreagenz 2,4-Dinitrophenyl-hydrazin in Acetonitril) gefüllten Wachflasche gepumpt [77]. Um einen Unterdruck bei der Probenentnahme zu verhindern, wurde während des Pumpvorgangs über ein Gaseinleitungsrohr entsprechend der eingestellten rel. Feuchte angefeuchteter Stickstoff nachgeführt. Zur Anfeuchtung wurde der Stickstoff durch eine Waschflasche mit gesättigter Salzlösung geführt (Tab. 28) bevor er in die Versuchskammer geleitet wurde. Für die Probennahme wurden 15L Stickstoff durch die Versuchskammer gesaugt.

Die Absorptionslösung wurde nach VDI 3862 Blatt 2 mittels HPLC quantifiziert.

Säule: Firma: MZ Analysentechnik

 l = 250mm

 d = 4,6mm

Stationäre Phase: Zorbax

 ODS 5 μ m

Mobile Phase: Acetonitril-Wasser-Gemisch im Verhältnis 4 : 6

Die Eichung des Geräts erfolgte über eine Reihe Standardlösungen der zu messenden Aldehyd-DNPH-Derivate. Als Standard-Stammlösung wurden 10mg des entsprechenden Aldehyd-DNPH-Derivats in 10ml Acetonitril gelöst. Aus dieser Stammlösung wurden 7 Standardlösungen unterschiedlicher Konzentration hergestellt. Aus der Konzentration der Standardlösung wurde die Menge an Aldehyd in 5ml berechnet und diese Menge in μ mol umgerechnet und eine Eichkurve erstellt. Mit Hilfe der betreffenden Eichkurve wurde die Menge an Aldehyd in μ mol bestimmt.

6.4 Sorptionsmessung mit Toluol

Die Bestimmung der Adsorptionsisotherme von Toluol als einem brennbaren und bei hohen Partialdrücken explosiven Lösungsmittel ist ein kritisches Experiment, das mit den technischen Möglichkeiten am DWI nicht durchgeführt werden konnte. Freundlicherweise zeigte sich die Firma Hiden Isochema Ltd (Warrington, UK) bereit, in ihrem Applikationslabor eine vollständige Adsorptionskurve von Toluol an Wolle im gesamten Partialdruckbereich an einem Sorptionsanalysator (der Firma Hiden Isochema Ltd) durchzuführen. Als Trägergas wurde Stickstoff eingesetzt.

Der verwendete Sorptionsanalysator arbeitet nach einem vollautomatisierten gravimetrischen Messprinzip, in dem das Gleichgewicht und die Kinetik des Aufnahmeprozesses von Toluol gemessen werden. Die Menge an Toluol, die von der Wolle bei einem bestimmten Partialdruck aufgenommen wird, wird mit Hilfe einer hochempfindlichen Mikrowaage (Auflösung 0,1 µg) bestimmt. Die Mikrowaage misst die Gewichtsänderung der Probe mit Änderung des Partialdruck bei konstanter Temperatur.

6.5 Analyse der Wollproben

6.5.1 Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds

Zur Bestimmung des freien und hydrolytisch abspaltbaren Formaldehyds wurde die Methode nach Japan Law 112 in abgewandelter Form [83] eingesetzt.

6.5.2 Aminosäureanalyse

Die aminosäureanalytischen Untersuchungen erfolgten an den Totalhydrolysaten der Wollproben. Es wurden 5-10mg Probenmaterial in ein Hydrolyserohr eingewogen und mit 5mL 6mol·L⁻¹ Salzsäure versetzt. Die Hydrolyse erfolgte über 24h unter Vakuum bei 110°C. Anschließend wurde die Salzsäure unter wiederholtem Spülen mit dest. Wasser am Raotationsverdampfer entfernt. Die Aminosäureanalyse der sauren Totalhydrolysate wurde nach der Methode von Spakman, Stein und Moore [95] an einem Aminosäureanalysator durch Ionenaustauschchromatographie vorgenommen.

6.5.3 Elektrophoretische Untersuchungen

6.5.3.1 Fraktionierung der Wollproteine

Die Extraktion der Wollproteine erfolgte nach einer modifizierten Methode von Marshall [96].

Zusammensetzung des Extraktionspuffers:

8mol·L⁻¹ Harnstoff
 0,05mol·L⁻¹ Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan
 0,05mol·L⁻¹ Dithioerythritol

Je 10mg der eingewogenen Wollprobe wurden mit 1ml Extraktionspuffer versetzt. Die Extraktion erfolgte 16h in Stickstoffatmosphäre bei 22°C. Zur Abtrennung der verbleibenden Wollreste wurde 5min bei 15000U·min⁻¹ zentrifugiert.

6.5.3.2 Derivatisierung der Thiolgruppen

Die Alkylierung der Thiolgruppen mit Iodacetamid erfolgte durch Zugabe von 100µl einer 20-prozentigen Iodacetamidlösung mit je 1ml Proteinextrakt.

6.5.3.3 SDS-Polyacrylamid-Gelelektrophorese

Die gelelektrophoretische Fraktionierung der Wollproteine erfolgte nach einer von Schägger und Jagow [97] gegebenen Vorschrift.

Zusammensetzung der Lösungen:

Trenngel:	1mol·L ⁻¹ Tris/HCl pH 8,45 0,1% SDS 13,3% Glycerin 0,05% Ammoniumperoxodisulfat 0,05% TEMED
Sammelgel:	0,75mol·L ⁻¹ Tris/HCl pH 8,45 0,075% SDS 0,05% Ammoniumperoxodisulfat 0,10% TEMED
Kathodenpuffer:	0,1mol·L ⁻¹ Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan 0,1mol·L ⁻¹ N-[Tris(hydroxymethyl)-methyl]-glycin 0,1% SDS
Anodenpuffer:	0,2mol·L ⁻¹ Tris/HCl pH 8,9

SDS	=	Natriumdodecylsulfat
TEMED	=	N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin
Tris	=	Tris-(hydroxymethyl)-aminomethan

In einem Gelgießgestell wurde zunächst das Trenngel gegossen. Direkt vor dem Gießen der Gele wurden den Lösungen TEMED und Ammoniumperoxodisulfat als Radikalstarter für die Polymerisation zugegeben. Auf das polymerisierte Trenngel wurde das Sammelgel gegossen. Mit Hilfe eines Teflonkamms wurden dabei 13 Taschen für den Probenauftrag ausgespart. Die aufgetragene Probenmenge belief sich auf 2µl der Extrakte. Kathoden- und Anodenraum wurden mit Pufferlösung aufgefüllt. Zur Elektrophorese wurde die Spannung konstant bei 140V gehalten.

Die Detektion der Proteine erfolgte durch Anfärbung mit Coomassie Brillant Blue R-250 nach einer modifizierten Methode von Weber und Osborn [98].

Zusammensetzung der Lösungen:

Färbelösung: 0,1% Coomassie Brillant Blue R-250
 45% Methanol
 10% Essigsäure

Entfärbelösung: 5% Methanol
 10% Essigsäure

Nach der Elektrophorese wurden die Gele durch 30-minütiges Schütteln in der Färbelösung angefärbt. Die Entfernung der Hintergrundfärbung erfolgte durch Schütteln über Nacht in der Entfärbelösung.

Trocknungslösung: 2% Glycerin
 7% Essigsäure

Zur Trocknung der Gele wurden diese 1h in der Trocknungslösung geschüttelt und anschließend unter Vakuum zwischen zwei Cellophanfolien in einem Gelrockner getrocknet. Die Auswertung der Elektropherogramme wurde mit den Programmen Image Master, Scandata und Peakfit sowie Exel und Origin vorgenommen.

6.5.4 Harnstoffbisulfitlöslichkeit (HBL)

Die Bestimmung der Harnstoff-Bisulfit-Löslichkeit erfolgte nach der IWTO-Norm 11-66. Alle Bestimmungen erfolgten als Doppelbestimmungen, angegeben wurde jeweils der Mittelwert.

6.5.5 Pronaselöslichkeit

Die Pronaselöslichkeit wurde nach der von Hubbuch [60] beschriebenen Methode durchgeführt.

6.5.6 Bestimmung der Bindungsstellen im Wollprotein

6.5.6.1 Cyanethylierung

Die Cyanethylierung wurde nach der Methode von Harding und Rogers [99] unter Berücksichtigung der Modifizierung nach Stephani [64] durchgeführt.

6.5.6.2 Tyrosinbestimmung

Die Tyrosinbestimmung erfolgte nach der Methode von Ceriotti und Spandrio [65] entsprechend der Modifizierung nach Reddie und Nicholls [66].

6.5.6.3 Tryptophanbestimmung

Tryptophan wurde nach der Methode von Cegarra und Gacen [72] unter Berücksichtigung der Modifizierung nach Schäfer [73] bestimmt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Witthauer, H. Horn, W. Bischof, *Raumluftqualität*, C. F. Müller, Karlsruhe, **1993**.
- [2] W. Kohlhammer, *Luftverunreinigungen in Innenräumen*, Sondergutachten, Hrsg.: Rat von Sachverständigen für Umweltfragen, Stuttgart, **1987**.
- [3] T. Salthammer, *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, 28 (6), 280-290.
- [4] N. Englert, *Staub Reinhaltung der Luft*, **1994**, 54, 129-136.
- [5] M. Dauderer, *Toxikologische Einzelinformation*: ecomed Verlagsgesellschaft, **1992**.
- [6] Bundesgesundheitsblatt Nr. 3, *Bewertung der Luftqualität in Innenräumen*, Hrsg.: Bundesgesundheitsamt, Berlin, **1993**, 117-118.
- [7] P. Böttcher, E. Schriever, *Holz-Zentralbl.*, **1990**, 116, 690-691.
- [8] M. Fischer, E. Böhm, *Schadstoffe und Umwelt*, Band 12. *Erkennung und Bewertung von Schadstoffemissionen aus Möbellacken*, E. Schmidt, Berlin, **1994**.
- [9] S. A. Glantz in P. J. Wash, C. S. Dudley, E. D. Copenhaver, *Health Effects of Ambient Tobacco Smoke, Indoor Air Quality*, CRC-Press, Boca Raton, **1984**, 159-172.
- [10] J. H. Ruth, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1986**, 47, A/142-A/151.
- [11] H.-J. Timpe und H. Baumann, *Photopolymere*, VEB-Verlag, Leipzig, **1988**.
- [12] H.-J. Timpe, *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, **1978**.
- [13] G. Ohloff, *Riechstoffe und Geruchssinn*, Springer, Berlin, **1990**.
- [14] H. Wexler, *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 591-611.
- [15] C. J. Weschler, A. T. Hodgson, J. D. Wooley, *Environmental Science Technology*, **1992**, 26, 2371-2377.
- [16] G. C. Morrison, W. W. Nazaroff, *Environmental Science Technology*, **2002**, 36, 2185-2192.
- [17] G. Wortmann, interner Bericht am DWI.
- [18] GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Band 2. *Innenraumluf*, Hrsg.: U. Koller und H.-J. Haury, Eigenverlag, München, **1994**.
- [19] P. Lutz, R. Jenisch, H. Klopfer, H. Freymunth, L. Krampf, *Lehrbuch der Bauphysik*, Teubner, Stuttgart, **1985**.
- [20] A. Liesche, C. Schuh, U. Eickmann, *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft* **2005**, 65, 263-264.
- [21] Bundesgesundheitsblatt Nr. 6, *Prüfverfahren für Holzwerkstoffe*, Hrsg.: Bundesgesundheitsamt, Berlin, **1993**, 256-258.
- [22] S. Sollinger, K. Levsen und P. Seidel, *Staub Reinhaltung der Luft*, **1992**, 54, 137-142.

- [23] J. E. Dunn, B. A. Tichenor, *Atmos. Environ.* **1988**, 27A, 885-894.
- [24] M. Cieslak, H. Schmidt, S. Brzezinski, *Melliand Textilberichte*, **1996**, 77, 136-140.
- [25] I. Langmuire, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1361.
- [26] H. Freundlich, *Z. Physik. Chem.* **1907**, 57, 385-471.
- [27] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309-319.
- [28] A. J. Hailwood, S. Horrobin, *Trans. Faraday Soc.*, **1946**, 42B, 84-102.
- [29] W. E. Morton, J. W. S. Hearle, *Physcial Properties of Textile Fibers*, The Textile Institute Manchester, **1993**, 3. ed, 184.
- [30] P. Niemz, *Holz-Zentralblatt*, **2001**, 126 (6), 100.
- [31] R. L. D'Arcy, I. C. Watt, *J. Polymer Sci. Part C*, **1970**, 31, 55.
- [32] R. L. D'Arcy, I. C. Watt, *J. Text. Inst.*, **1979**, 70, 298.
- [33] E. G. Bendith, M. Feughelman, *Encyclopedia Polymer Sci. Technol.* Vol. 8, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto, **1968**, 1-44.
- [34] F.-J. Wortmann, B. J. Rigby, D. G. Phillips, *Text. Res. J.*, **1984**, 54, 6.
- [35] J. A. MacLaren, B. Milligan, *Wool Science*, Science Press, **1981**.
- [36] W. J. Moore, D. O. Hummel, *Physikalische Chemie*, Walter de Gruyter, **1986**, 377.
- [37] J. D. Leeder, *Wool Science Review*, **1986**, 63, 3.
- [38] H. Zahn, F. J. Wortmann, H. Höcker, *Chemie in unserer Zeit*, **1997**, 31, 280-290.
- [39] D. M. Lewis, *Wool dyeing*, Society of Dyers and Colourists, **1992**.
- [40] R. D. B. Fraser, J. M. Gillespie, T. P. MacRae, R. C. Marshall, *Int. Rep. of CSIRO, Div. Prot. Chem.*, Parkville, **1981**.
- [41] R. Eichner, P. Rew, A. Engel, U. Aebi, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **1985**, 455, 381.
- [42] U. Aebi, W. E. Fowler, P. Rex, T.-T. Sun, *J. Cell. Biol.*, **1983**, 97 (10), 1131.
- [43] S. V. Strelkov, H. Herrmann, N. Geisler, R. Zimbelmann, P. Burkhard, U. Aebi, *Proc. 10th Intern. Wool Text. Res. Conf.*, **2000**, KNL-4.
- [44] R. S. Asquith, *Chemistry of Natural Protein Fibers*, Plenum Press, New York, **1977**.
- [45] G. Römer, H.-U. Berendt, J. B. Feron, H. Fierz, A. Lauton, *Textilveredlung*, **1980**, 15, 465-472.
- [46] B. Metz, G. F. A. Kersten, P. Hoogerhout, H. F. Brugghe, H. A. M. Timmerman, A. de Jong, H. Meiring, J. Ten Hove, W. E. Hennink, D. J. A. Crommelin, W. Jiskoot, *J. Biol. Chem.*, **2004**, 279, 6235-6243.
- [47] H. Fraenkel-Conrat, H. S. Olcott, *J. Biol. Chem.*, **1948**, 17, 827-843.
- [48] J. Blass, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 10, 3120-3121.
- [49] D. Tome, N. Naulet, *Ingt. J. Peptide Prot. Res.*, **1981**, 17, 501-507.

-
- [50] S. K. Taylor, F. Davidson, D. W. Ovenall, *Photographic Science and Engineering*, **1978**, 32, 134-138.
- [51] D. P. Kelly, M. K. Dewar, R. B. Johns, S. Wei-Let, J. F. Yates, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **1977**, 86, 641-647.
- [52] C. Marquie, *J. Agricul. Food Chem.*, **2001**, 49, 4676-4681.
- [53] H. Zahn, *Text. Res. J.*, **1954**, 24, 26-31.
- [54] B. Milligan, L. A. Holt, *Protein Crosslinking: Biochem. Medical and Nutritional Consequences*, Ed. M. Friedmann, Plenum Press, New York **1977**.
- [55] L. Trézl, J. Heiszman, E. Tyihák, *Proc. Int. Text. Res. Conf. Aachen*, **1976**, II, 488.
- [56] W. Eschweiler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1905**, 38, 880.
- [57] J. B. Caldwell, B. Milligan, *Text. Res. J.*, **1972**, 42, 122-124.
- [58] C. Wilrich, Dissertation RWTH Aachen, **1996**.
- [59] M. Fabry, Gestaltung der Abbildung.
- [60] M. Hubbuch, Dissertation RWTH Aachen, **1981**.
- [61] H. J. Bradbury, *Avances in Protein Chemistry*, New York Academic Press, New York, **1973**, 27, 111-211.
- [62] K. J. Carpenter, *Biochem.J.*, **1960**, 77, 604-610.
- [63] E. Claßen, Dissertation RWTH Aachen, **2003**.
- [64] G. Stephani, Examensarbeit RWTH Aachen, **1981**.
- [65] G. Ceriotti, L. Spandrio, *J. Biochem.*, **1956**, 66, 607-610.
- [66] R. N. Reddie, H. Nicholls, *Text. Res. J.*, **1971**, 41, 841-852 .
- [67] W. E. Savige, *Aust. J. Chem.*, **1979**, 28, 2275.
- [68] M. Vollhard, Dissertation Hamburg, **1991**.
- [69] H. K. Nielsen, R. F. Hurrell, *J. Sci. Food Agric.*, **1985**, 36, 893.
- [70] H. Steinhart, *Landwirtschaftliche Forschung*, **1979**, 32, 63.
- [71] H. Fraenkel-Conrat, B. A. Brandon, H. S. Olcott, *Federation Proc.*, **1946**, 5, 134.
- [72] J. Cegarra, J. Gacén, *J. S. D. C.*, **1968**, 84, 216-220.
- [73] K. Schäfer, *J. S. D. C.*, **1997**, 113, 275-280.
- [74] M. Friedman, J. W. Finley, *J. Agric. Food Chem.*, **1971**, 19, 626.
- [75] K. Meyer, T. Simat, H. Petersen, H. Steinhart, *Lebensmittelchemie*, **1995**, 49, 10-26.
- [76] M. Schroen, Diplomarbeit RWTH Aachen, **2003**.
- [77] VDI 3862 Blatt 2, *Messen gasförmiger Emissionen. Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren. Gasflaschen Methode*.

- [78] J. R. Mc Phee, *Tex. Res. J.*, **1958**, 28, 303-314.
- [79] J. F. Walker, *Formaldehyde*, Second Edition, Reinhold Publishing Corporation, New York, **1953**, 98-99.
- [80] Abschlußbericht Forschungsprojekt AiF Nr. 13 150 N, *Schstoffaufnahme durch Wolle*, DWI, **2004**.
- [81] R. N. Reddie, H. Nicholls, *Text. Res. J.*, **1971**, 41, 303-311.
- [82] DIN 54260.
- [83] Japan-Law-112, Freier und unter Analysenbedingungen abspaltbarer Formaldehyd, Prüfvorschrift für das „Markenzeichen schadstoffgeprüfter Textilien“, Verein für verbraucher- und umweltfreundliche Textilien e. V., **1993**.
- [84] H. Müller, G. Töppler, P. Kusch, *Textilveredlung*, **1977**, 12, 404.
- [85] R. C. Marshall, *Electron Microsc. Rev. J.*, **1991**, 37, 157.
- [86] T. W. Mitchel, M. Feugelman, *Text. Res. J.*, **1967**, 37, 660.
- [87] J. Crank, G. S. Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, **1968**.
- [88] K. C. Gupta, A. G. Ulsamer, P. W. Preuss, *Environ. Int.*, **1982**, 8, 349-358.
- [89] K. Meyer, T. Simat, H. Petersen, H. Steinhart, *Lebensmittelchemie*, **1995**, 49, 10-26.
- [90] G. Di Modica, M. Marzona, *Text. Res. J.*, **1971**, 41, 701-705.
- [91] J. R. McPhee, M. Lipson, *Aust. J. Chem.*, **1954**, 7, 387.
- [92] R. Regenbogen, Dissertation RWTH Aachen, **1994**.
- [93] R. Sweredjuk, Persönliche Mitteilung, Fa. air clean concept, Obergünzburg.
- [94] J. A. Medley, *Proc. 3rd Int. Wool Text.-Res. Conf. III*, 1965, 117-128.
- [95] D. H. Spackman, W. H. Stein, S. Moore, *Anal. Chem.*, **1958**, 30, 1190-1206.
- [96] R. C. Marshall, *J. Invest. Dermatol.*, **1983**, 80, 519-524.
- [97] H. Schägger, G. v. Jagow, *Anal. Biochem.*, **1987**, 166, 368-379.
- [98] K. Weber, M. Osborne, *J. Biol. Chem.*, **1969**, 244, 4406-4412.
- [99] H. W. J. Harding, G. E. Rogers, *Biochem.*, **1971**, 10, 624.

Danksagung

Meinem sehr verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Hartwig Höcker, danke ich für die Themenstellung, für sein ständiges Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Möglichkeit, die Arbeit unter seiner Leitung durchführen zu können.

Herrn Prof. Dr. Franz-Josef Wortmann danke ich für die Hilfe bei den mathematischen Auswertungen sowie der freundlichen Übernahme des Korreferats.

Frau Dr. Gabriele Wortmann danke ich ganz herzlich für die wissenschaftliche Betreuung, ihre stete Diskussionsbereitschaft und die kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Frau Marion Connolly danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit.

Der Firma Hiden Isochema Ltd, Warrington, Großbritannien, danke ich für die Durchführung der Toluol-Sorptions-Messungen.

Der Firma air clean concept GmbH, Obergünzburg, danke ich ganz herzlich für die Gewährung eines Firmenstipendiums.

Dem Forschungskuratorium Textil e. V. danke ich für die finanzielle Förderung des Forschungsvorhabens (AiF-Nr. 13 150 N), das aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e. V. (AiF) erfolgte.

Udo Zalfen und Alexandra Hullmann danke ich für viele anregende Diskussionen und stete Hilfsbereitschaft.

Silvia Meilhammer und Petra Esser danke ich ganz herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, sowie für die Unterstützung bei der praktischen Durchführung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern, sie haben für mein Studium und zu dieser Arbeit die Grundsteine gelegt.

Meiner lieben Frau Birgit ist diese Arbeit gewidmet.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Stefan Thomé
Geburtsdatum	09.07.1969
Geburtsort	Mönchengladbach
Familienstand	verheiratet

Schulbildung

1976 – 1980	Katholische Grundschule Untereicken, Mönchengladbach
1980 – 1989	Städtisches Neusprachliches Gymnasium, Mönchengladbach
05/1989	Allgemeine Hochschulreife

Bundeswehr

06/1989 – 08/1990	Grundwehrdienst
-------------------	-----------------

Hochschulbildung

10/1990 – 09/1991	Physikstudium an der RWTH Aachen
04/1991	Beginn des Chemiestudiums an der RWTH Aachen
10/1993	Diplom-Vorprüfung
05/2002	Diplom-Hauptprüfung
07/2002 – 12/2002	Diplomarbeit: <i>Thermische Analytik der Co-Schmelzen von Wolle mit verschiedenen Polymeren</i> , durchgeführt am Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e. V./ Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Hartwig Höcker
01/2003 – 01/2006	Vorliegende Dissertation, durchgeführt am Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen e. V./ Lehrstuhl für Textilchemie und Makromolekulare Chemie unter Leitung von Prof. Dr. Hartwig Höcker